N° d'ordre : 460

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Abdelhamid DAOUDI

Sur de nouveaux composés oxygénés de structure dérivée du type $K_2 Ni F_4$

Soutenue le 17 octobre 1974, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER ..... *Président.*

J. LORIERS .....
R. GEORGES ..... *Examinateurs.*
G. LE FLEM .....

— 1974 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0033

N° d'ordre : 460

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Abdelhamid DAOUDI

Sur de nouveaux composés oxygénés de structure dérivée du type $K_2 N_i F_4$

Soutenue le 17 octobre 1974, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER ..... *Président.*

J. LORIERS .....
R. GEORGES ..... } *Examinateurs.*
G. LE FLEM .....

— 1974 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur le Professeur HAGENMULLER

Hommage de ma profonde reconnaissance.

A Monsieur Gilles LE FLEM

Témoignage de ma sincère amitié.

A mes parents

A ma femme

A mon fils

A tous ceux qui me sont chers,

Témoignage de toute mon affection.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S. de l'Université de Bordeaux I, sous la direction de Monsieur le Professeur HAGENMULLER. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté au Département de Chimie de la Faculté des Sciences de RABAT dont nous sommes issu, pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son Laboratoire et pour les conseils éclairés qu'il nous a prodigués.

Nous tenons à remercier Monsieur LE FLEM, Maître de Recherches au C. N. R. S., de nous avoir intégré à son équipe, de nous avoir toujours conseillé avec beaucoup de gentillesse et d'efficacité et d'avoir su nous communiquer le goût de la recherche.

Monsieur LORIERS, Directeur de Recherches au C. N. R. S., a bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre Jury de thèse. Nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur GEORGES a bien voulu juger notre travail. Qu'il nous soit permis de lui adresser nos plus vifs remerciements.

Enfin à tous nos camarades du Laboratoire, Chercheurs et Techniciens, nous adressons nos remerciements pour le dévouement et l'aide amicale qu'ils ont apportés à la réalisation de ce travail.

SUR DE NOUVEAUX COMPOSES OXYGENES DE STRUCTURE DERIVEE DU TYPE K_2NiF_4.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 5

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 9

I-1- PRODUITS DE DEPART 10

I-2- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE 11

I-3- ANALYSE CHIMIQUE 11

I-4- DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES 12

I-4-1- Mesure de la susceptibilité magnétique 12

I-4-2- Mesure de l'aimantation 13

I-4-3- Mesure de la conductivité électrique 14

CHAPITRE II - LES ALUMINATES DOUBLES DE CALCIUM ET DE TERRES RARES $CaLnAlO_4$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) 16

II-1- LE SYSTEME $CaO-Ln_2O_3-Al_2O_3$ 17

II-2- PREPARATION DES PHASES $CaLnAlO_4$ 17

II-3- ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE 18

II-3-1- Structure des phases $CaLnAlO_4$ 19

II-4- CONCLUSIONS 22

CHAPITRE III - LES GALLATES DOUBLES DE CALCIUM ET DE TERRES RARES $CaLnGaO_4$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) 23

III-1- INTRODUCTION 24

III-2- LES GALLATES DOUBLES DE CALCIUM ET DE TERRES RARES DE TYPE OLIVINE (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) 24

III-2-1- Préparation

III-2-2- Etude radiocristallographique 25

III-3- EVOLUTION DES COMPOSES $CaLnGaO_4$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE 26

III-3-1- Mise en évidence d'une variété de haute température 26

III-3-2- Etude radiocristallographique des variétés de haute température

III-3-2-1- La phase $CaLaGaO_4$ β 27

III-3-2-2- Les phases $CaLnGaO_4$ β (Ln = Pr, Nd, Sm) 27

III-4- COMPORTEMENT DES PHASES $CaLnGaO_4$ β EN FONCTION DE LA PRESSION 29

III-4-1- Obtention des variétés haute pression 30

III-4-2- Résultats obtenus 30

III-4-3- Etude radiocristallographique des phases obtenues 31

III-5- DISCUSSION DE LA STRUCTURE DES PHASES β 32

III-6- ETUDE LA SOLUTION SOLIDE $CaNdAl_xGa_{1-x}O_4$ 34

III-7- CONCLUSIONS 35

CHAPITRE IV - ETUDE CHIMIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) ET $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) ET DES PHASES $CaLnFeO_4$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) 36

IV-1- LES PHASES $CaLnCrO_4$ ET LES SOLUTIONS SOLIDES $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) 38

IV-1-1- Préparation

IV-1-2- Etude radiocristallographique des phases $CaLnCrO_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) 39

IV-1-3- Etude radiocristallographique des solutions solides $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ 42

IV-1-4- Interprétation de la variation des paramètres des solutions solides $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ en fonction du taux de Cr^{4+} introduit 43

IV-2- LES SOLUTIONS SOLIDES $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) 44

IV-2-1- Préparation 44

IV-2-2- Détermination des taux de Mn^{3+} et Mn^{4+} dans les composés $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ 45

IV-2-3- Etude radiocristallographique des solutions solides $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm Eu, Gd) 46

IV-2-4- Interprétation de la variation des paramètres des solutions solides $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ en fonction du taux de Mn^{3+} 48

IV-3- LES PHASES $CaLnFeO_4$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) 50

IV-3-1- Préparation 50

IV-3-2- Etude radiocristallographique 50

IV-4- CONCLUSIONS 52

CHAPITRE V - PROPRIETES MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES DE LA SOLUTION SOLIDE $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$ 54

V-1- INTRODUCTION 55

V-2- ETUDE MAGNETIQUE 56

V-2-1- Variation de l'aimantation en fonction du champ 56

V-2-2- Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température 56

V-2-3- Interprétation des propriétés magnétiques 57

V-3- ETUDE DU MECANISME DE CONDUCTIVITE 60

V-3-1- Résultats expérimentaux 60

V-3-2- Interprétation des propriétés électriques 61

CONCLUSIONS GENERALES 63

BIBLIOGRAPHIE 67

INTRODUCTION

Le type structural K_2NiF_4, découvert par D. BALZ et K. PLIETH (1) est caractérisé par des couches d'octaèdres $(NiF_6)^{4-}$ liés par leurs sommets, couches dont la cohésion est assurée par des atomes de potassium de coordinence 9 (fig. 1).

La structure K_2NiF_4 peut être décrite ainsi comme l'interpénétration de deux réseaux cristallins, l'un de type perovskite, l'autre de type NaCl.

Nombreux sont les composés qui comportent une telle structure. D. BABEL et A. TRESSAUD pour les fluorures (2, 3), H. T. WITTEVEEN (4) pour les chlorures et les bromures, G. BLASSE (5) A. RABENAU et P. ECKERLIN (6) J. M. LONGO et P. M. RACCAH (7) J. C. JOUBERT et G. LE FLEM (8) pour les oxydes, en ont établi une liste déjà très importante.

La maille type K_2NiF_4 est quadratique. Certaines phases de structure voisine cristallisent toutefois dans le système orthorhombique. La maille dérive alors de la maille quadratique par une légère déformation

$$a_{orth.} \simeq a_{quadr.}\sqrt{2} \qquad b_{orth.} \simeq a_{quadr.}\sqrt{2}$$

$$c_{orth.} \simeq c_{quadr.}$$

Cette déformation est due, selon RABENAU et ECKERLIN (6) à la faible valeur du facteur de tolérance "t" défini à la manière du facteur de Goldschmidt pour les perovskites, valeur qui entraîne une rotation coopérative des octaèdres oxygénés.

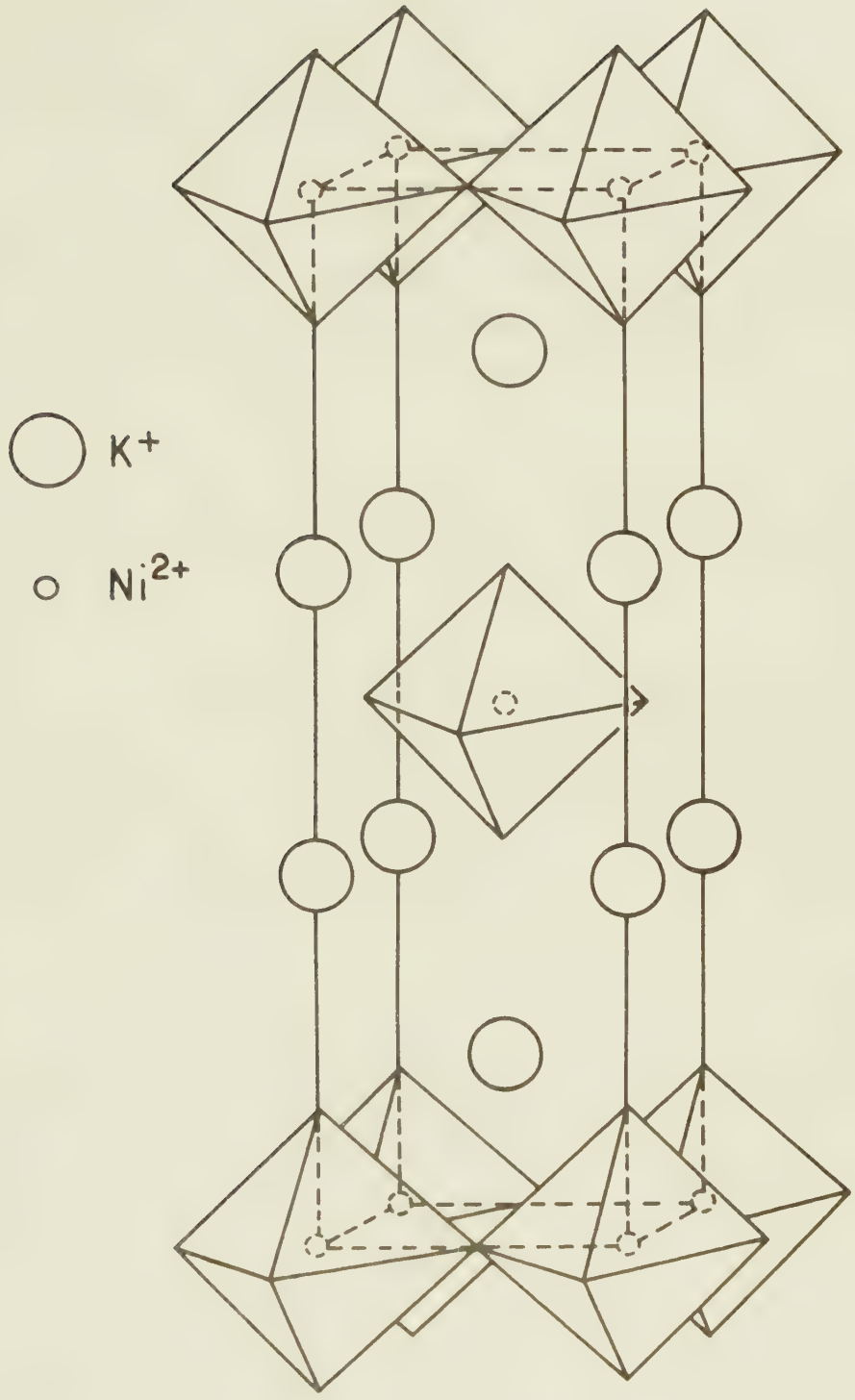


Fig. 1

Structure $K_2 Ni F_4$

Dans la structure K_2NiF_4 les anions occupent deux positions cristallographiques différentes, l'une dans le plan de base des feuillets (position I), l'autre sur l'axe quaternaire (position II).

Le rapport $\frac{c}{a}$ des paramètres cristallins dans une série de composés homologues reflète les distorsions du site octaédrique. Une valeur élevée de ce rapport indique un allongement parallèlement à l'axe c, alors qu'une valeur trop faible indique un applatissement.

Ainsi la seule connaissance de ce rapport a-t-elle permis de mettre en évidence deux types de propriétés particulièrement intéressantes :

1) La localisation des anions : dans les composés à anions mixtes de tailles très différentes WITTEVEEN a montré que le paramètre c augmentait de 15,581 Å à 16,639 Å lorsqu'on passait de K_2MgCl_4 à $K_2MgCl_2Br_2$, alors que le paramètre a restait pratiquement constant, les ions Br^- se plaçant donc en position II.

2) La nature de l'effet Jahn-Teller : dans les fluorures ou oxydes métalliques dont les sites octaédriques sont occupés par des ions susceptibles de donner naissance à un effet Jahn-Teller, la valeur du rapport $\frac{c}{a}$ reflète le sens de la distorsion de l'octaèdre. On peut en déduire les localisations électroniques correspondantes.

Ainsi dans la famille des fluorures K_2MF_4, (où M est un élement 3d), le rapport $\frac{c}{a}$ évolue-t-il normalement en fonction de la taille de l'ion M^{2+} sauf pour K_2CuF_4, pour lequel il est anormalement faible, propriété qui traduit la présence de trous dans les orbitales d_{z2}.

Une observation semblable a été faite pour les oxydes

Pr_2CuO_4, Nd_2CuO_4 et Sm_2CuO_4. En revanche pour La_2CuO_4 le rapport $\frac{c}{a}$ très élevé (7, 9) implique que les trous électroniques des ions Cu^{2+} sont localisés dans les orbitales $d_{x^2-y^2}$.

Notre travail est consacré à l'étude de nouveaux composés oxygénés de structure K_2NiF_4. Le choix de ces composés a été dicté par l'intérêt que pouvaient éventuellement présenter leurs propriétés physiques. Il comporte deux parties.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux aluminates et aux gallates doubles de calcium et de terres rares $CaLnAlO_4$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) et $CaLnGaO_4$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb). Leur préparation s'inscrit dans le cadre d'une étude, effectuée au laboratoire par J. FAVA, relative aux propriétés optiques des ions terres rares dans diverses matrices oxygénées. Ces composés nous ont également été demandés par une équipe de l'Institut de Chimie des Silicates de l'Académie des Sciences de l'URSS à Leningrad qui s'intéresse aux matériaux réfractaires de ce type.

Dans une seconde partie nous avons mis plus particulièrement l'accent sur des phases contenant en sites octaédriques un élément de transition à deux degrés d'oxydation différents en vue d'étudier leurs propriétés magnétiques et de transport. Aucune investigation sur ce type de composés n'avait été effectuée antérieurement si l'on excepte les phases $Sr_{1,5}La_{0,5}MnO_4$ et $La_{1,5}Sr_{0,5}CoO_4$ signalées par E. W. GÖRTER (10).

C'est ainsi que nous avons préparé successivement les solutions solides $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$, $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (Ln= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) et $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$. Cette dernière famille a été l'occasion d'une étude magnétique et électrique approfondie.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - 1 - PRODUITS DE DEPART

I - 1 - 1 - Les oxydes de terres rares

Les oxydes de terres rares utilisés sont des produits PECHINEY ST-GOBAIN dont le degré de pureté atteint 99,9 %. Ils sont calcinés à 800°C à l'air pendant 12 heures, de manière à éliminer toute trace d'eau. Nous les conservons en atmosphère sèche afin d'éviter une réhydratation qui est notable surtout pour les terres rares les plus légères.

I - 1 - 2 - Réduction de l'oxyde Pr_6O_{11}

L'oxyde de praséodyme stable étant Pr_6O_{11}, nous avons dû pour certaines préparations, le réduire à l'état d'oxyde trivalent Pr_2O_3. La réduction s'effectue à 900°C sous hydrogène dans une nacelle en or. Pr_2O_3 obtenu est vert pâle. Il s'oxyde à l'air, de sorte que nous n'avons utilisé dans nos manipulations, que Pr_2O_3 fraichement préparé.

I - 1 - 3 - L'oxyde de calcium CaO

Par décomposition sous vide à 1000°C du carbonate de calcium nous obtenons l'oxyde CaO qui est conservé en boîte à gants sèche.

I - 1 - 4 - L'oxyde de manganèse Mn_2O_3

Mn_2O_3 est obtenu par calcination du carbonate $MnCO_3$ sous oxygène à 800°C. L'oxyde trivalent obtenu est noir. Nous l'avons préféré à MnO_2 comme produit de départ, sa composition étant en principe bien déterminée.

I - 1 - 5 - Les oxydes de transition trivalents

A l'exception de Mn_2O_3 et des oxydes de terres rares, les oxydes trivalents utilisés sont des produits commerciaux titrant au minimum 99 %. Ils sont préalablement calcinés à l'air à 800°C dans un four à moufle.

L'oxyde de gallium Ga_2O_3 est obtenu toutefois par calcination à 850°C de GaO (OH) commercial dont le titre en gallium est supérieur à 99,9 %.

I - 2 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'étude radiocristallographique a été effectuée sur diffractogrammes obtenus à l'aide de la raie K α du cuivre.

Nous avons procédé aux affinements de paramètres à partir de diffractogrammes enregistrés à une vitesse de 1/8 de degré par minute.

Les intensités des raies observées ont été mesurées à l'aide d'un densitomètre VASSY sur des spectres obtenus à l'aide d'une chambre de focalisation de GUINIER-HAEGG.

I - 3 - ANALYSE CHIMIQUE

Les taux respectifs d'ions Mn^{3+} et Mn^{4+} ont été déterminés par dosages d'oxydo-réduction. La totalité des ions manganèse est réduite à l'état Mn^{2+} par un excès d'ions $C_2O_4^{2-}$ en milieu acide sulfurique 2 N. Cet excès est dosé en retour par une solution titrée d'ions permanganate MnO_4^-.

I - 4 - DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES

I - 4 - 1 - Mesure de la susceptibilité magnétique

I - 4 - 1 - A - Principe de la méthode utilisée

Si une masse m d'une substance de susceptibilité χ est placée dans un champ magnétique $\vec{H}$, elle acquiert une aimantation :

$$\vec{J} = \chi \vec{H}$$

Quand le champ $\vec{H}$ est uniforme le produit n'est sollicité par aucune force. En revanche si $\vec{H}$ présente un gradient dans une direction donnée, Oz par exemple, la substance est soumise à une force :

$$\vec{F} = m \chi \vec{H} \frac{\partial \vec{H}}{\partial z}$$

Connaissant $\vec{H}$ et ayant mesuré $\vec{F}$ et m, on peut calculer la susceptibilité.

I - 4 - 1 - B - Appareillage utilisé

Nous avons utilisé une balance magnétique de type FARADAY mise au point au laboratoire par M. POUCHARD (11). Celle-ci est composée de trois parties :

- un électro-aimant capable de produire une induction magnétique à gradient élevé (pièces polaires à troncatures).

- une électrobalance à compensation électro-magnétique dont la précision atteint 10^{-2} mg.

- un ensemble thermostatique qui permet de faire des mesures à température donnée, donc de déterminer $\chi = f(T)$.

I - 4 - 1 - C - Principe de la mesure

La susceptibilité magnétique de l'échantillon est donnée par la formule :

$$\vec{F}(e) = m(e)\ \chi\ g(e)\ \vec{H}\ \frac{\partial \vec{H}}{\partial z}$$

La force totale mesurée à l'électrobalance à température T représente la somme des forces dues à l'échantillon $F(e)_T$ et au creuset $F(c)_T$:

(1) $F_T = F(c)_T + F(e)_T = F(c)_T + m(e)\ \chi\ g(e)_T\ \vec{H}\ \frac{\partial \vec{H}}{\partial z}$

Pour une substance étalon de susceptibilité magnétique connue $\chi(o)_{T_o}$ à une température T_o, nous avons dans le même creuset pour une masse m (o) :

(2) $\vec{F}(o)_{T_o} = \vec{F}(c)_{T_o} + m(o)\ \chi\ g(o)_{T_o}\ \vec{H}\ \frac{\partial \vec{H}}{\partial z}$

Des équations (1) et (2) nous tirons la relation :

$$\chi\ g(e)_T = \chi\ g(o)_{T_o}\ \frac{m(o)}{m(e)}\ \frac{(\vec{F}_T - \vec{F}(c)_T)}{(\vec{F}(o)_{T_o} - \vec{F}(c)_{T_o})}\ ,$$

qui nous permet de calculer $\chi\ g(e)_T$. Les substances étalons qui ont été utilisées sont le sulfate de cuivre pentahydraté $CuSO_4, 5H_2O$ ($\chi\ g = 5,88 \cdot 10^{-6}$ C. G. S. /g à 23°C) et le mercurithiocyanate de cobalt $HgCo(SCN)_4$ ($\chi\ g = 16,23 \cdot 10^{-6}$ C. G. S. /g à 25°C).

I - 4 - 2 - Mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique à l'aide d'un magnétomètre de type FONER

I - 4 - 2 - A - Principe de la méthode

Le principe de la mesure conçue par S. FONER (12), consiste à animer un échantillon d'un mouvement vibratoire dans un champ magnétique $\vec{H}$. Cet échantillon est équivalent à un dipôle en mouvement et induit donc dans un système de bobines une force électromotrice sinusoïdale proportionnelle à son aimantation.

I - 4 - 2 - B - Appareillage utilisé

L'appareillage de mesures d'aimantation, mis au point au laboratoire par J. M. DANCE (13), comporte trois parties essentielles :

- un dispositif électronique transmettant une vibration à l'échantillon et détectant le signal reçu par les bobines.

- un électro-aimant et son alimentation électrique.

- un ensemble cryostatique permettant de travailler dans une gamme de température allant de 4,2 à 300 K.

Un dispositif mécanique transmet à l'échantillon, par l'intermédiaire d'une tige en laiton terminée par un barreau de saphir, une vibration dont la fréquence est de 80 Hz.

Le signal électromagnétique de l'échantillon, récupéré sur les bobines, est comparé à un signal de référence produit par un aimant naturel vibrant à la même fréquence. Après réglage de phase et amplification, ces signaux sont enregistrés sur une table traçante.

A partir des courbes $\sigma = f(H)$ à températures données, nous pouvons calculer les susceptibilités magnétiques.

I - 4 - 3 - Mesure de la conductivité électrique

I - 4 - 3 - A - Principe de la méthode

La méthode que nous avons utilisée est celle des quatre pointes mise au point au laboratoire par A. CASALOT (14). Sur une surface plane d'un échantillon sont placées quatre pointes alignées et équidistantes. Le courant passe par les deux pointes extrêmes et la tension est mesurée entre les deux pointes centrales.

Le calcul théorique effectué par J. LAPLUME (15) donne pour la conductivité électrique σ l'expression suivante :

$$\sigma = a \frac{I}{V}$$

où I est le courant qui traverse l'échantillon, V la tension mesurée entre les pointes centrales, a est une constante dépendant de la distance inter-pointe, de la demi largeur et de l'épaisseur de l'échantillon.

I - 4 - 3 - B - Mesure des conductivités

Expérimentalement la mesure de la conductivité électrique σ se ramène à une mesure de résistance et dépend dans une très large mesure de l'échantillon utilisé.

L'emploi des barreaux frittés à partir de poudres comprimées à 150 Kg/mm^2 ne permet pas de déterminer la valeur exacte de la conductivité à cause de l'intervention des joints de grains. La méthode est suffisamment valable cependant pour permettre de suivre l'évolution de l'énergie d'activation d'un semi-conducteur en fonction de la composition pour une série homologue, tous les échantillons étant préparés bien entendu dans les mêmes conditions.

CHAPITRE II

LES ALUMINATES DOUBLES DE CALCIUM ET DE TERRES RARES

$CaLnAlO_4$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

II - 1 - LE SYSTEME $CaO-Ln_2O_3-Al_2O_3$

Etudiant systématiquement les possibilités de substitution du silicium par l'aluminium dans divers silicates, A. DURIF et F. FORRAT (16), puis N.A. TOROPOV, A.A. ISMATOV et V.A. KOLECOVA (17) ont préparé une série d'aluminates doubles de calcium et d'éléments trivalents de formule $CaLnAl_3O_7$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm). Ces composés, les seuls connus dans le système ternaire $CaO-Ln_2O_3-Al_2O_3$, dérivent de la géhlénite $Ca_2Al_2SiO_7$ par la substitution couplée :

$$Ca^{2+} + Si^{4+} = Ln^{3+} + Al^{3+}$$

L'étude du composé du néodyme $CaNdAl_3O_7$ entreprise par G. LE FLEM, I. BONDAR et Y. P. OUDALOV (18) a montré qu'il se décomposait au-dessus de son point de fusion en donnant naissance à la perovskite $NdAlO_3$, à un aluminate de calcium $CaAl_4O_7$ et à une phase nouvelle de formule $CaNdAlO_4$ isotype de $SrLaAlO_4$, de structure K_2NiF_4. Celle-ci avait été préparée antérieurement par S. N. RUDDLESDEN et P. POPPER (19) (fig. 2).

C'est ainsi que nous avons été amenés à préparer toute la série des aluminates doubles de calcium et de terres rares de formule générale $CaLnAlO_4$ (Ln représentant une terre rare).

II - 2 - PREPARATION DES PHASES $CaLnAlO_4$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

Les phases $CaLnAlO_4$ ont été obtenues par calcination de mélanges stoechiométriques de $CaCO_3$, Al_2O_3, Ln_2O_3 (Pr_6O_{11} et Tb_4O_7 dans les cas du praséodyme et du terbium) correspondant aux réactions :

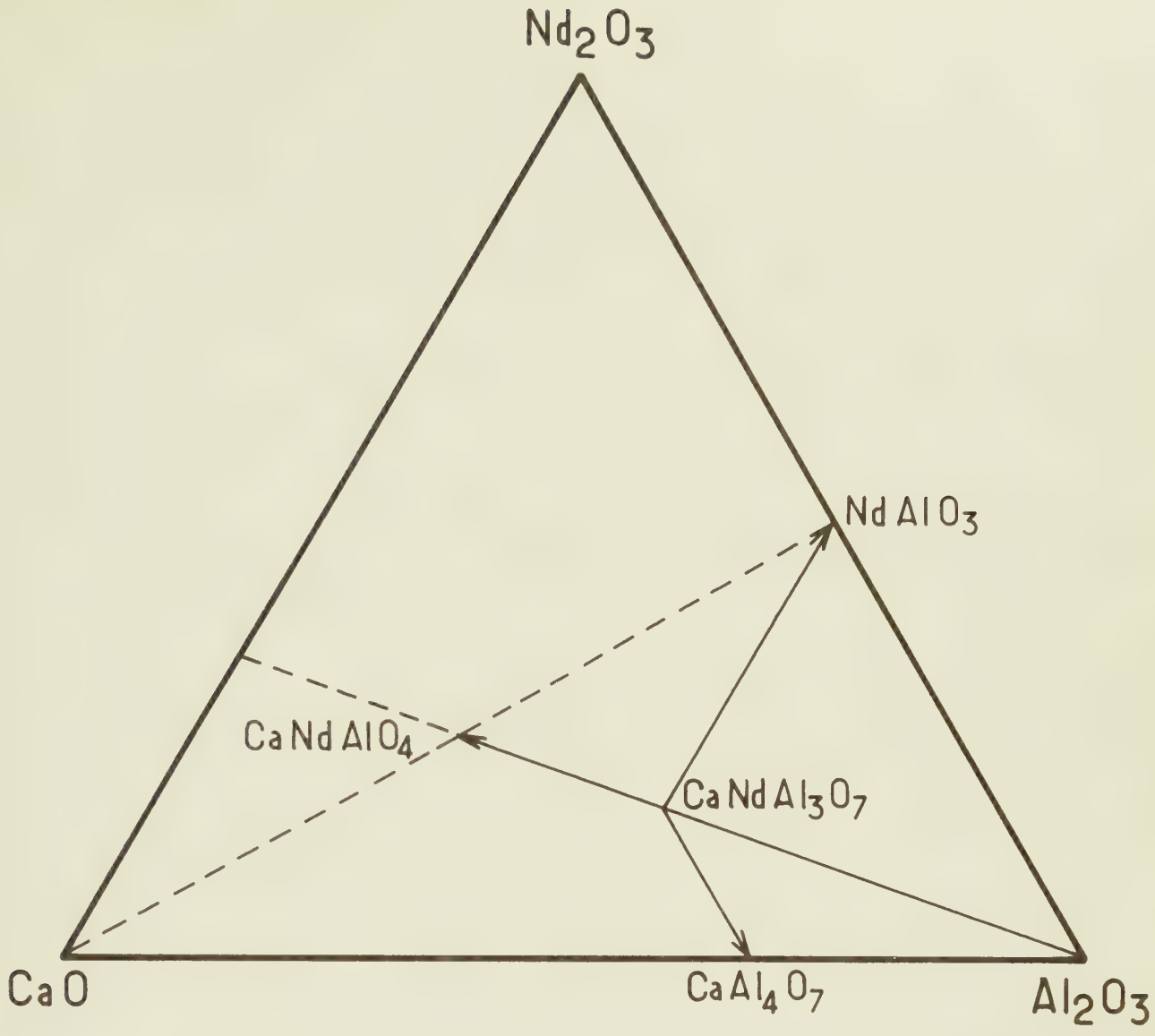


Fig . 2

Décomposition de $CaNdAl_3O_7$

. $2\,CaCO_3 + Ln_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow 2\,CaLnAlO_4 + 2\,CO_2\uparrow$

(Ln = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Ln)

. $6\,CaCO_3 + Pr_6O_{11} + 3\,Al_2O_3 \rightarrow 6\,CaPrAlO_4 + 6\,CO_2\uparrow + O_2\uparrow$

. $4\,CaCO_3 + Tb_4O_7 + 2\,Al_2O_3 \rightarrow 4\,CaTbAlO_4 + 4\,CO_2\uparrow + 1/2\,O_2\uparrow$

Ces mélanges sont pastillés, puis calcinés à l'air dans un creuset de platine.

Trois traitements thermiques de 2h à 1500°C, entrecoupés de broyages, sont nécessaires pour que la réaction soit totale dans le cas du lanthane.

Pour les autres terres rares deux traitements thermiques de 15h à 1300°C sont suffisants pour que les réactions soient complètes.

II-3 - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les spectres de poudre de toutes les phases $CaLnAlO_4$ ont pu être indexés dans le système quadratique.

La variation des paramètres, qui sont consignés dans le tableau I, est représentée sur la figure 3.

TABLEAU I

$CaLnAlO_4$	Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
a ± 0,003 Å	3,648	3,716	3,694	3,688	3,675	3,665	3,663
c ± 0,01 Å	11,89	12,33	12,19	12,15	12,07	12,03	12,01
$CaLnAlO_4$	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
a ± 0,003 Å	3,654	3,649	3,647	3,646	3,644	3,645	3,646
c ± 0,01 Å	11,95	11,92	11,89	11,85	11,83	11,82	11,80

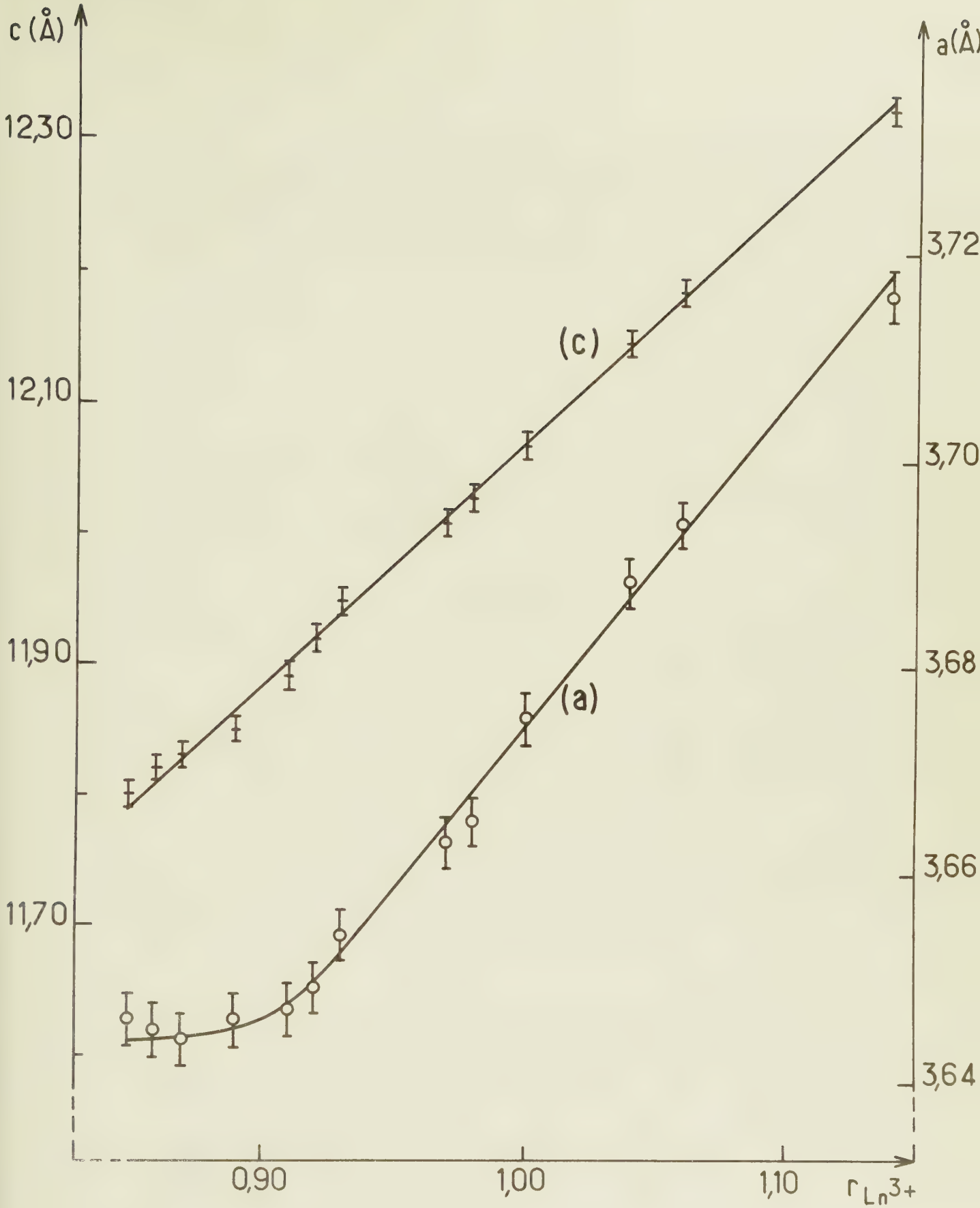


Fig. 3

Variation des paramètres des phases Ca Ln AlO_4 en fonction du rayon de l'ion terre rare

Les dépouillements des diffractogrammes des phases $CaLnAlO_4$ sont consignés en annexe aux tableaux I à XIV. De l'examen de ces dépouillements ressort une seule règle d'existence pour l'ensemble des raies de chaque phase $CaLnAlO_4$:

$$h + k + l = 2n$$

Cette condition implique l'existence d'une maille centrée.

Les mesures de densité effectuées par la méthode de la poussée hydrostatique (20) impliquent deux motifs par maille. Les densités mesurées et calculées pour z = 2 sont comparées pour quelques terres rares au tableau II.

TABLEAU II

$CaLnAlO_4$	La	Nd	Gd	Y
$d_{calc.}$ ± 0,02	5,20	5,52	5,94	4,62
$d_{exp.}$ ± 0,02	5,17	5,47	5,89	4,58

L'analogie des spectres X des phases $CaLnAlO_4$ et $SrLaAlO_4$ isotype de K_2NiF_4 d'après S. N. RUDDLESDEN et P. POPPER (19) nous a incités à formuler la même hypothèse.

II - 3 - 1 - Structure des phases $CaLnAlO_4$

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la phase $CaNdAlO_4$ pour laquelle des recuits d'une semaine aux températures respectives de 700, 800, 1000 et 1300°C n'ont laissé apparaître aucune raie de surstructure correspondant à un ordre éventuel entre les ions calcium et néodyme. La maille reste donc apparemment centrée.

Par analogie avec K_2NiF_4, dans $CaNdAlO_4$ les ions Al^{3+}

occupent les sites octaédriques et les sites de coordinence 9 sont occupés par les ions Ca^{2+} et Nd^{3+}.

Pour préciser leur distribution nous avons considéré le réseau K_2NiF_4 comme un empilement de plans A B B A B B perpendiculaires à l'axe c, correspondant à des couches de composition A = NiF_2 et B = KF.

Le fait que nous n'ayons observé aucune raie de surstructure implique trois hypothèses de distribution possibles :

1) Distribution ordonnée : les plans B perpendiculaires à l'axe c comportent alternativement des ions Ca^{2+} et des ions Nd^{3+}.

2) Distribution statistique : les ions Ca^{2+} et Nd^{3+} se répartissent également dans chaque couche B. Le groupe d'espace est alors celui de K_2NiF_4, I 4/m m m (D_{4h}^{17}) (fig. 4).

3) Distribution intermédiaire : les ions Ca^{2+} et Nd^{3+} se répartissent inégalement dans les sites de coordinence 9, mais le mode centré est conservé pour l'ensemble de la maille.

En fait ces trois hypothèses ne dépendent que du taux de distribution u d'un atome donné dans la position (2a) du groupe I 4m m (C_{4v}^{9}) : 0 , 0 , z . Nous avons soit :

1) u = 0 ou u = 1 : distribution ordonnée donnant lieu parallèlement à l'axe Oz à la séquence A B C A B C A de plans ayant respectivement pour composition AlO_2 (A), CaO (B), et NdO (C).

2) u = 1/2 : distribution statistique, la séquence est alors: A (B/2 C/2) (B/2 C/2) A (B/2 C/2) (B/2 C/2) A.

3) 0 < u < 1, mais avec $u \neq 1/2$: distribution intermédiaire. La succession des plans perpendiculaires à l'axe c peut être

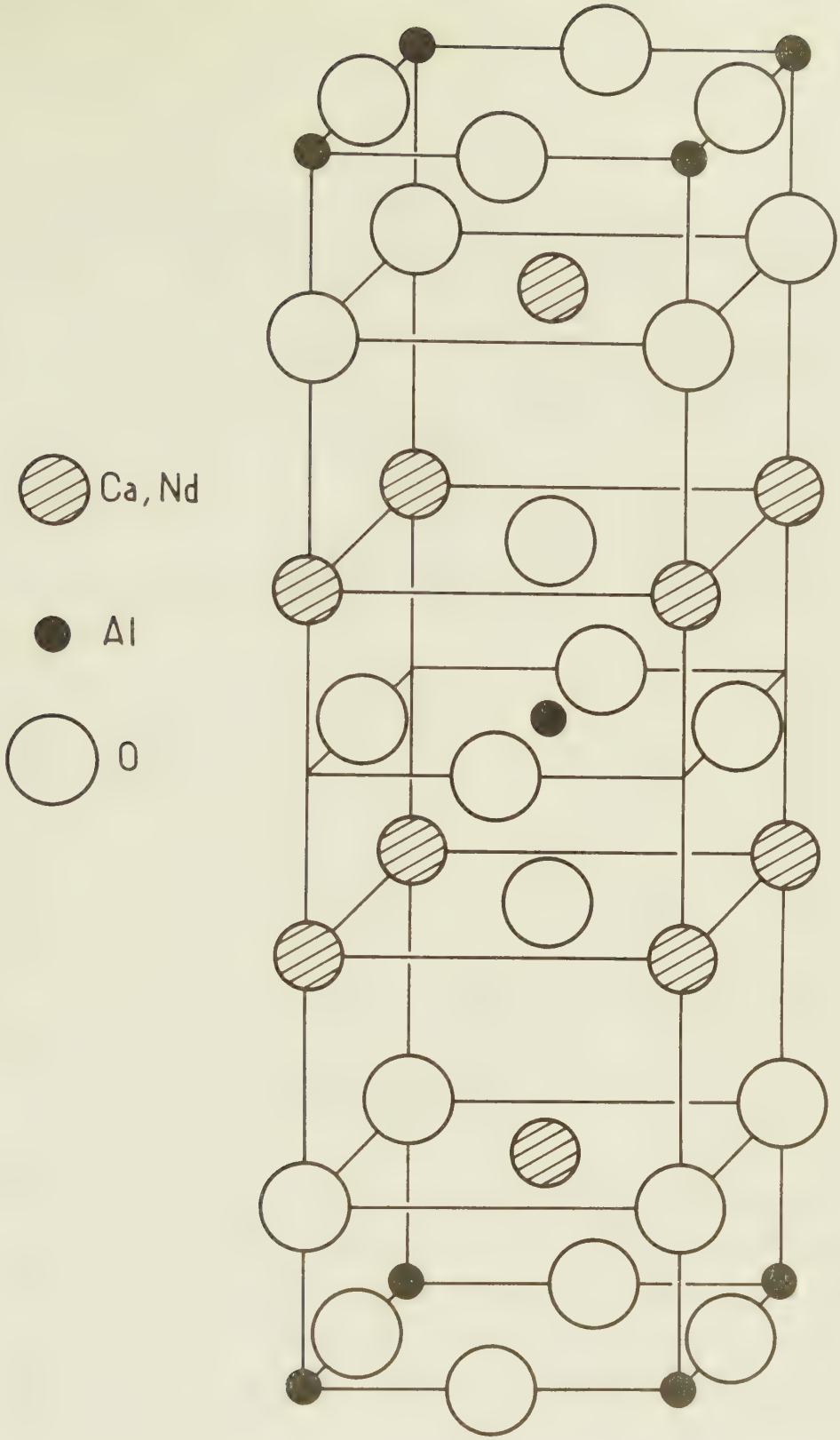


Fig. 4

Distribution cationique dans $CaNdAlO_4$

schématisée de la façon suivante :

$$A\left[uB\ (1-u)\,C\right]\left[uC\ (1-u)\,B\right]A\left[uB\ (1-u)\,C\right]\left[uC\ (1-u)\,B\right]A\,.$$

Pour trancher entre ces trois possibilités nous avons étudié les variations du facteur de reliabilité en fonction du paramètre u sur les 21 raies observées (tableau III).

Les calculs ont été effectués pour le groupe I 4 m m à partir des positions atomiques déterminées au sein de K_2NiF_4.

Al	(2a)	0, 0, z	z = 0
uCa, (1-u) Nd	(2a)	0, 0, z	z = 0, 65
uNd, (1-u) Ca	(2a)	0, 0, z	z = 0, 35
O_I	(2a)	0, 0, z	z = 0, 15
O_{II}	(2a)	0, 0, z	z = 0, 85
O_{III}	(4b)	0, 1/2, z	z = 0

La variation du facteur de reliabilité R, qui est défini ainsi :

$$R = \frac{\Sigma\,|Fo - Fc|}{\Sigma\,Fc}$$

(Fo : facteur de structure observé, Fc : facteur de structure calculé), est représentée à la figure 5. Nous remarquons que R passe par un minimum très net pour u = 1/2. La distribution du calcium et du néodyme dans $CaNdAlO_4$ est donc statistique. Le groupe d'espace est alors I 4/mmm (D_{4h}^{17}) . Le facteur de reliabilité est égal dans ces conditions à 0, 086.

L'absence d'ordre pouvait s'expliquer, dans le cas de la phase $CaNdAlO_4$, par les tailles voisines des ions Ca^{2+} et Nd^{3+}. Nous avons effectué une étude analogue pour les phases $CaLaAlO_4$ et $CaErAlO_4$ pour lesquelles la différence de taille entre les ions Ca^{2+} et Ln^{3+} (Ln = La, Er) est importante. Les courbes représentées à la figure 6 montrent

TABLEAU III

$CaNdAlO_4$			
h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$ u = 1/2	$I_{calc.}$ u = 0
0 0 2	0	0	51
1 0 1	39	25	65
0 0 4	20	17	19
1 0 3	100	100	100
1 1 0	76	73	67
1 1 2	13	14	35
1 0 5	1	1	15
0 0 6	23	20	20
1 1 4	45	44	44
2 0 0	44	40	38
2 0 2	0	0	8
1 2 1	8	6	8
1 1 6	14	19	20
2 0 4	10	9	11
1 0 7	11	9	9
1 2 3	28	35	17
0 0 8	2	2	3
1 2 5	13	18	23
0 2 6			
1 1 8	3	2	5
2 2 0	8	10	9

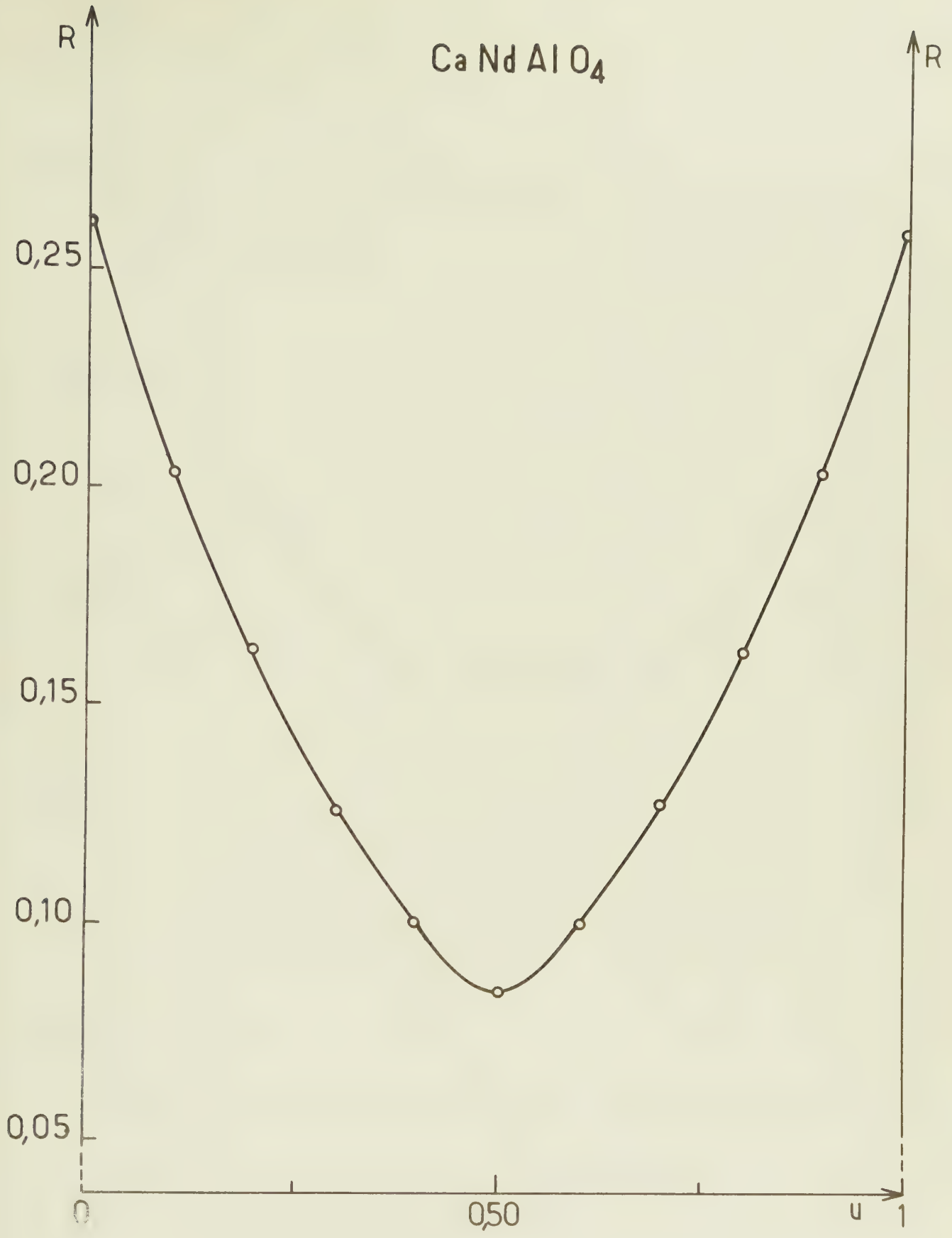


Fig. 5

Variation du facteur de reliabilité en fonction du paramètre u pour Ca Nd Al O_4

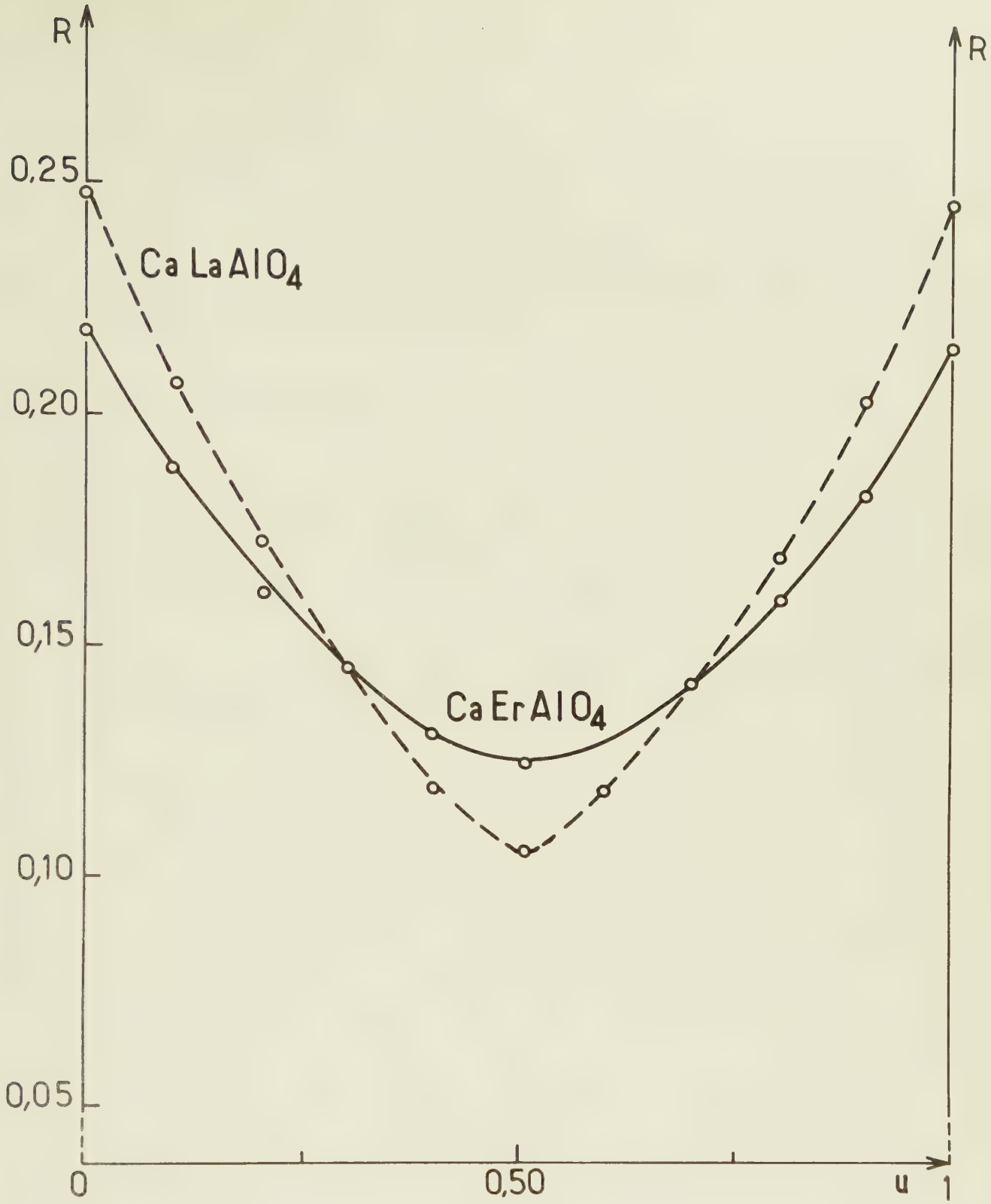


Fig. 6

Variation du facteur de reliabilité en fonction de u pour $CaLaAlO_4$ et $CaErAlO_4$

que le facteur de reliabilité est minimum également pour u = 1/2.

Nous avons consigné aux tableaux IV et V les intensités observées et calculées pour u = 0 et u = 1/2 des plans diffractants (h k l) des phases $CaLaAlO_4$ et $CaErAlO_4$.

II - 4 - CONCLUSIONS

Les aluminates doubles de calcium et de terres rares de formule générale $CaLnAlO_4$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) sont isotypes de la phase K_2NiF_4.

La répartition du calcium et de la terre rare dans les sites de coordinence 9 présente un caractère statistique.

TABLEAU IV

$CaLaAlO_4$			
h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$ u = 1/2	$I_{calc.}$ u = 0
0 0 2	0	0	48
1 0 1	36	23	60
0 0 4	25	17	18
1 0 3	100	100	100
1 1 0	68	73	68
1 1 2	13	15	34
0 0 6 1 0 5	31	24	35
1 1 4	52	45	46
2 0 0	40	41	39
2 0 2	0	0	8
1 2 1	6	6	14
1 1 6	12	19	21
1 0 7 2 0 4	20	17	18
0 0 8 1 2 3	27	36	37
2 0 6 1 2 5	14	19	26
1 1 8	4	2	4
2 2 0	7	10	10

TABLEAU V

$CaErAlO_4$			
h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$ u = 1/2	$I_{calc.}$ u = 0
0 0 2	0	0	45
1 0 1	40	30	44
0 0 4	22	17	19
1 0 3	100	100	100
1 1 0	80	74	66
1 1 2	12	14	21
1 0 5	15	10	6
0 0 6	19	17	16
1 1 4	47	43	42
2 0 0	38	39	36
2 0 2	0	0	7
1 2 1	5	7	10
1 1 6	12	19	17
2 0 4	10	9	10
1 0 7	10	10	9
1 2 3	24	36	34
0 0 8	2	2	2
1 2 5	5	2	3
2 0 6	8	13	15
2 2 0 1 1 8	10	11	13

CHAPITRE III

LES GALLATES DOUBLES DE CALCIUM ET DE TERRES RARES

$CaLnGaO_4$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb)

III - 1 - INTRODUCTION

La préparation des phases $CaLnGa_3O_7$ par A. DURIF et F. FORRAT (16), puis par N.A. TOROPOV, A.A. ISMATOV et V.A. KOLECOVA (17), isotypes de $CaLnAl_3O_7$, laissait supposer que, comme pour les aluminates doubles de calcium et de terre rare, nous pouvions obtenir des phases $CaLnGaO_4$ isotypes de $CaLnAlO_4$.

Par ailleurs G. BLASSE (5) avait mis en évidence la phase $SrLaGaO_4$ isotype de K_2NiF_4 avec les paramètres suivants :

$a = b = 3,84$ Å $\qquad c = 12,71$ Å

Les composés $CaLnGaO_4$ obtenus comportent les caractères suivants :

1) Pour toutes les terres rares envisagées (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) se forme une phase de type olivine que nous appellerons α .

2) Les phases $CaLnGaO_4$ α se transforment irréversiblement à haute température en une variété β de type K_2NiF_4, ou dérivée de K_2NiF_4 par une légère distorsion orthorhombique lorsque la terre rare est le lanthane, le praséodyme, le néodyme ou le samarium.

3) Les variétés α se transforment en variétés β lorsque la terre rare est l'europium, le gadolinium, le terbium et le dysprosium par application de la pression.

III - 2 - LES GALLATES DOUBLES DE CALCIUM ET DE TERRE RARE DE TYPE OLIVINE (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb)

III - 2 - 1 - Préparation

Les produits de départ $CaCO_3$, Ln_2O_3 (Pr_6O_{11} ou Tb_4O_7)

et Ga_2O_3 sont mélangés au cours d'un broyage dans les proportions correspondant aux réactions :

. $2\,CaCO_3 + Ln_2O_3 + Ga_2O_3 \rightarrow 2\,CaLnGaO_4 + 2\,CO_2\uparrow$
(Ln = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb)

. $6\,CaCO_3 + Pr_6O_{11} + 3Ga_2O_3 \rightarrow 6\,CaPrGaO_4 + 6\,CO_2\uparrow + O_2\uparrow$

. $8\,CaCO_3 + 2\,Tb_4O_7 + 4Ga_2O_3 \rightarrow 8\,CaTbGaO_4 + 8\,CO_2\uparrow + O_2\uparrow$

Les mélanges sont pastillés, puis calcinés 15h à 1250°C sous pression d'oxygène d'un bar en creuset de platine.

Nous appellerons α la phase obtenue.

III - 2 - 2 - Etude radiocristallographique

Les spectres de poudre de toutes les phases $CaLnGaO_4$ α ont été indexés dans le système orthorhombique. Nous avons consigné leurs paramètres au tableau VI.

Les dépouillements des diffractogrammes de toutes les phases $CaLnGaO_4$ α sont donnés en annexe aux tableaux XV à XXVI.

Les densités mesurées par la méthode de la poussée hydrostatique (20) impliquent 4 motifs par maille. Nous les avons comparées aux densités théoriques pour les phases $CaLnGaO_4$ α (Ln = Y, Nd, Eu, Gd, Er) au tableau VII.

TABLEAU VII

$CaLnGaO_4$ α	Y	Nd	Eu	Gd	Er
$d_{théor.}$ ± 0,02	4,35	5,03	5,28	5,41	5,75
$d_{exp.}$ ± 0,03	4,35	5,08	5,25	5,36	5,70

TABLEAU VI

Paramètres des phases $CaLnGaO_4$ α						
$CaLnGaO_4$	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
a ± 0,01 Å	11,79	11,70	11,64	11,55	11,53	11,48
b ± 0,004 Å	6,858	6,790	6,756	6,703	6,691	6,654
c ± 0,003 Å	5,350	5,342	5,340	5,318	5,313	5,309
$CaLnGaO_4$	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Y
a ± 0,01 Å	11,42	11,38	11,34	11,31	11,23	11,42
b ± 0,004 Å	6,638	6,627	6,610	6,588	6,566	6,642
c ± 0,003 Å	5,299	5,290	5,289	5,289	5,267	5,297

Les règles d'existence observées à partir des spectres X sont les suivantes :

pour les plans (h k 0) : h = 2n

pour les plans (0 k l) : k + l = 2n

Le groupe d'espace est donc $Pn2_1a$ (C_{2v}^9) ou $Pnma$ (D_{2h}^{16}).

En fait les paramètres obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux qu'on rencontre pour les structures olivine ou K_2SO_4 β qui, toutes deux, comportent le groupe D_{2h}^{16}. La position des éléments de symétrie par rapport aux axes de référence, que l'on peut déduire des extinctions systématiques, implique en fait que toutes les phases $CaLnGaO_4$ α appartiennent au type olivine. Le calcium et la terre rare se trouvent en site octaédrique, le gallium en site tétraédrique.

III - 3 - EVOLUTION DES COMPOSES $CaLnGaO_4$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

III - 3 - 1 - Mise en évidence d'une variété de haute température

La phase α se transforme de manière irréversible en une phase β de haute température lorsque l'ion terre rare est de grande taille. Les températures de transformation sont 1310°C pour $CaLaGaO_4$ α, 1320°C pour $CaPrGaO_4$ α, 1330°C pour $CaNdGaO_4$ α et 1360°C pour $CaSmGaO_4$ α.

Pour toutes les terres rares plus petites, les variétés α des composés $CaLnGaO_4$ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) fondent aux environs de 1400°C sans transformation préalable en une phase β.

III - 3 - 2 - Etude radiocristallographique des variétés β de haute température

III - 3 - 2 - 1 -La phase $CaLaGaO_4$ β

La variété β du gallate double de calcium et de lanthane est isotype, comme les phases $CaLnAlO_4$, de K_2NiF_4. Elle cristallise dans le système quadratique avec les paramètres :

$$a = 3,822 \pm 0,002 \text{ Å} \quad , \quad c = 12,35 \pm 0,01 \text{ Å}$$

La densité calculée pour z = 2 est égale à 5, 77 ; elle est en bon accord avec la densité mesurée (5, 80 ± 0, 02).

L'examen des extinctions systématiques déduites de l'indexation du spectre de poudre (Tableau XXVII en annexe) ne laisse apparaître qu'une seule règle d'existence relative aux plans (h k l) :

$$h + k + l = 2n ,$$

règle qui implique une maille centrée.

Nous n'avons pas pu étudier la distribution du calcium et du lanthane dans les sites de coordinence 9 du fait de l'existence d'orientations préférentielles qui influencent l'intensité de certaines raies des spectres X. L'analogie avec les aluminates doubles de calcium et de terres rares permet de penser toutefois que la distribution des ions Ca^{2+} et La^{3+} est également statistique, propriété qui confère à la phase $CaLaGaO_4$ β le groupe d'espace I 4/m m m (D_{4h}^{17}).

III - 3 - 2 - 2 - Les phases $CaLnGaO_4$ β (Ln = Pr, Nd, Sm)

Les phases $CaPrGaO_4$ β, $CaNdGaO_4$ β et $CaSmGaO_4$ β sont orthorhombiques. Leurs paramètres, consignés au tableau VIII, sont reliés à ceux de la maille quadratique par les relations suivantes :

$$a_{orth.} \simeq a_{quadr.}\sqrt{2} \qquad b_{orth.} \simeq a_{quadr.}\sqrt{2}$$

$$c_{orth.} \simeq c_{quadr.}$$

TABLEAU VIII

Paramètres des phases orthorhombiques $CaLnGaO_4\ \beta$

Ln	Pr	Nd	Sm
a ± 0,004 Å	5,398	5,397	5,382
b ± 0,004 Å	5,378	5,377	5,373
c ± 0,01 Å	12,17	12,11	12,00

Les dépouillements des spectres Debye-Scherrer sont donnés en annexe aux tableaux XXVIII à XXX.

Les densités mesurées et calculées, pour un nombre de motifs par maille égal à 4, sont en bon accord (tableau IX).

TABLEAU IX

	$CaNdGaO_4\ \beta$	$CaSmGaO_4\ \beta$
$d_{calc.}$ ± 0,02	6,00	6,20
$d_{mes.}$ ± 0,03	5,94	6,17

Les règles d'existence déduites des indexations des spectres X (tableaux XXVIII à XXX) : h + k = 2n ; k + l = 2n et l + h = 2n impliquent pour les phases $CaPrGaO_4\ \beta$, $CaNdGaO_4\ \beta$ et $CaSmGaO_4\ \beta$ une maille à faces centrées.

Dans l'hypothèse à première vue vraisemblable, par analogie avec les phases homologues, d'une distribution statistique des cations dans les sites de coordinence 9, le groupe d'espace est alors Fmmm (D_{2h}^{23}), (fig. 7).

On pouvait se demander cependant si la déformation orthorhombique, qui apparaît pour le praséodyme, le néodyme et le samarium, ne résultait pas d'un ordre entre le calcium et la terre rare concernée. En fait une distorsion analogue de la structure K_2NiF_4 a été observée pour les phases La_2CoO_4 (21), Pr_2NiO_4, Nd_2NiO_4 (22) et La_2CuO_4 (7) au sein desquelles les sites de coordinence 9 sont occupés par un même élément. La déformation de la maille n'est donc pas liée nécessairement à un ordre cationique. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement (§ III-5).

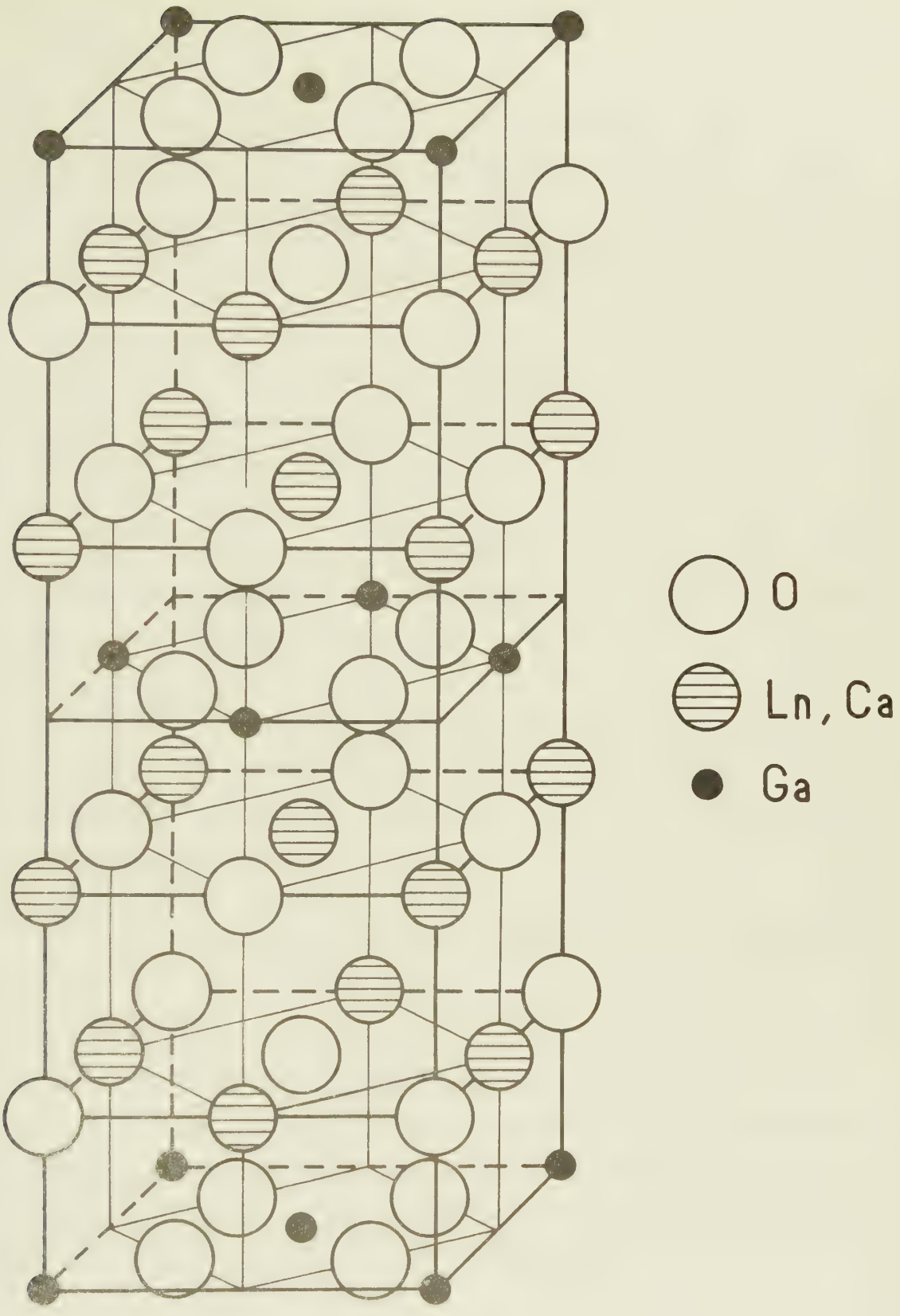
III - 4 - COMPORTEMENT DES PHASES $CaLnGaO_4$ α EN FONCTION DE LA PRESSION

En comparant les volumes élémentaires des mailles des variétés α et β de $CaLnGaO_4$, on constate que la variété β est nettement plus dense (tableau X)

TABLEAU X

$CaLnGaO_4$	La	Pr	Nd	Sm
V_α (Å)^3	432,6	424,4	419,9	411,7
V_β (Å)^3	360,8	353,3	351,8	345,8

Nous pouvions nous demander, dans ces conditions, si l'action de la pression ne permettrait pas également la formation de pha-



$CaLnGaO_4$ β (Ln = Pr, Nd, Sm, Tb, Dy)

Fig. 7

Structure des phases $CaLnGaO_4$ β

ses de type K_2NiF_4 pour des lanthanides de taille plus petite. Cette évolution était d'autant plus vraisemblable qu'une transformation olivine K_2NiF_4 avait été observée par A. F. REID et A. E. RINGWOOD (23) pour le composé Ca_2GeO_4 à 900°C sous une pression de 110 kb.

III - 4 - 1 - Obtention des variétés de haute pression

L'appareil utilisé comme générateur de hautes pressions est une enceinte annulaire de type "belt".

L'étalonnage de la pression a été effectué à l'aide des discontinuités des résistivités observées lors des transformations allotropiques du bismuth et du thallium.

La phase de basse pression est placée dans une capsule scellée en or, elle-même introduite au sein d'une cellule de haute pression en pyrophyllite. La réaction a lieu dans un microfour alimenté par un courant continu de basse tension.

Toutes les opérations s'achèvent par une trempe en température.

III - 4 - 2 - Résultats obtenus

Lorsque la terre rare est le lanthane, le praséodyme, le néodyme et le samarium, les phases $CaLnGaO_4$ α se décomposent en perovskite $LnGaO_3$ et en CaO, à 700°C et sous 30 kb pour $CaLaGaO_4$, à 850°C et sous 60 kb dans les trois autres cas.

Pour les composés contenant l'europium, le gadolinium, le terbium et le dysprosium des variétés de haute pression ont été obtenues dans les conditions décrites au tableau XI. Elles se décomposent

en perovskite $LnGaO_3$ et en CaO à 850°C et sous pression de 60 kb.

TABLEAU XI

	Pression	Température	Durée du traitement thermique en mn
$CaEuGaO_4$ β	30 kb	850°C	10
$CaGdGaO_4$ β	30 kb	850°C	15
$CaTbGaO_4$ β	45 kb	850°C	15
$CaDyGaO_4$ β	45 kb	850°C	15

Lorsqu'elles contiennent des terres rares de plus petites dimensions encore, l'yttrium, le holmium et l'erbium, les phases $CaLnGaO_4$ α se décomposent à 850°C et sous 60 kb en perovskite $LnGaO_3$ et en CaO en donnant naissance intermédiairement à une phase $Ln_3Ga_5O_{12}$ de type grenat. Il n'apparaît pas de variété de haute pression de type β .

III - 4 - 3 - Etude radiocristallographique des phases obtenues

Dans le cas de l'europium et du gadolinium elles cristallisent dans le système quadratique et sont de structure K_2NiF_4 comme $CaLaGaO_4$ β . En revanche les phases contenant le terbium et le dysprosium cristallisent dans le système orthorhombique et sont de type K_2NiF_4 déformé comme certaines des phases de haute température précédentes. Leurs paramètres respectifs sont regroupés au tableau XII et leurs dépouillements en annexe aux tableaux XXXI à XXXIV.

TABLEAU XII

$CaLnGaO_4$	a ± 0,005 (Å)	b ± 0,005 (Å)	c ± 0,01 (Å)
$CaEuGaO_4$ β	3,800		11,92
$CaGdGaO_4$ β	3,803		11,90
$CaTbGaO_4$ β	5,385	5,322	11,93
$CaDyGaO_4$ β	5,372	5,314	11,89

III - 5 - DISCUSSION DE LA STRUCTURE DES PHASES β

Il était intéressant de comparer l'évolution structurale des phases $CaLnGaO_4$ β obtenues, aussi bien à haute température que sous pression, et de se demander en particulier pour quelles raisons elles comportaient ou non des distorsions.

La structure des phases β orthorhombiques peut être décrite, comme dans le cas des perovskites de type $GdFeO_3$, à l'aide de la pseudo-maille monoclinique de la figure 8, dont les paramètres se déduisent de ceux de la maille orthorhombique à l'aide de la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}_{monocl.} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix}_{orth.}$$

Ainsi que le montre le tableau XIII la déformation, caractérisée par l'angle γ , est très faible et, à une exception près, celle de

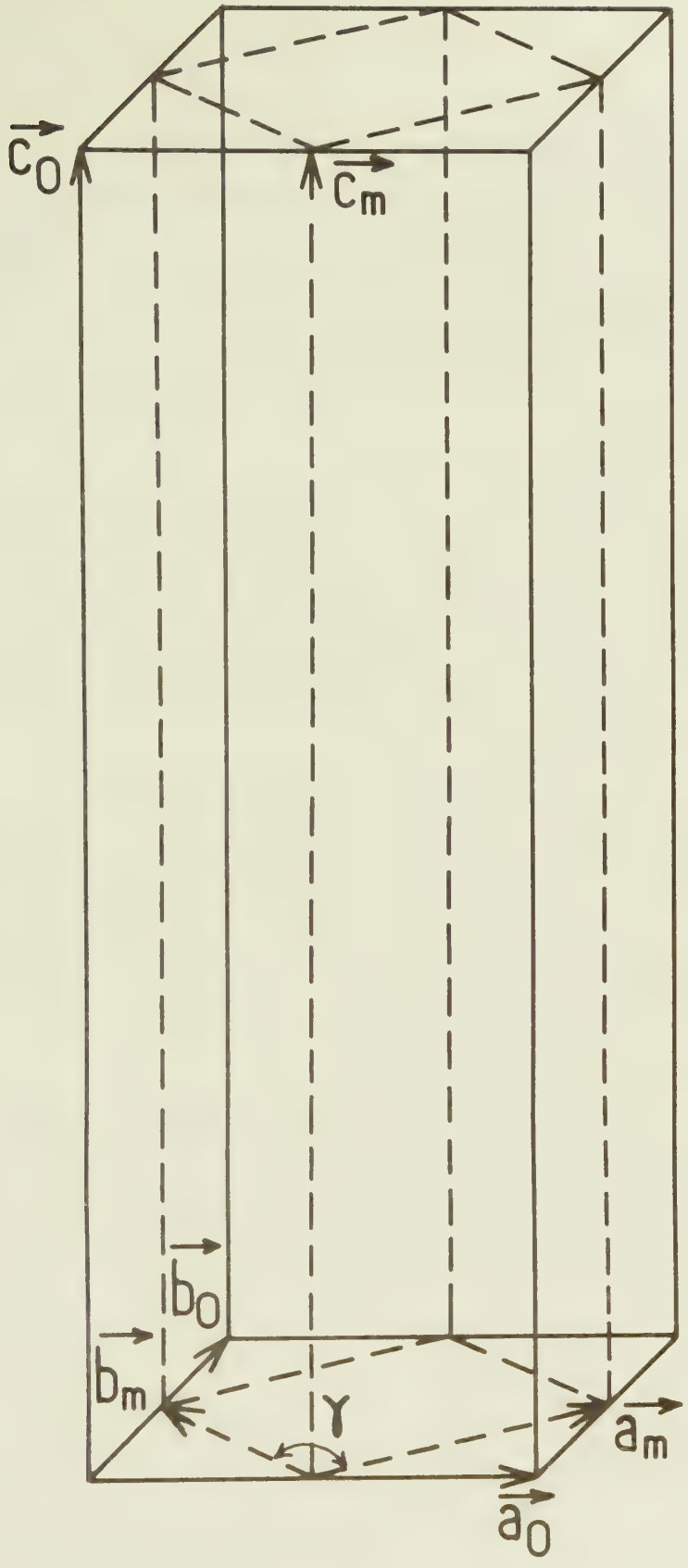


Fig. 8

$CaPrGaO_4$, toujours inférieure à celle du gallate $LnGaO_3$ correspondant (18). Elle résulte, comme dans le cas des perovskites de structure $GdFeO_3$, du changement progressif de l'environnement oxygéné de l'ion lanthanide quand la taille de celui-ci diminue, mais cette fois la distorsion du site est beaucoup moins accentuée et la coordinence reste constamment égale à 9.

Pour les phases β obtenues à haute température la déformation n'apparaît pas pour le lanthane, mais pour le praséodyme, le néodyme et le samarium qui sont plus petits. De même pour les phases obtenues sous pression la distorsion caractérise celles dont la terre rare comporte le volume le plus faible.

Comme il était à prévoir, l'action de la pression entrave la distorsion, puisque $CaEuGaO_4$ β et $CaGdGaO_4$ β sont quadratiques, alors que $CaPrGaO_4$, $CaNdGaO_4$ et $CaSmGaO_4$ obtenus en l'absence de pression étaient orthorhombiques. L'effet de la pression et celui de la diminution de la taille de la terre rare tendent donc à se compenser.

TABLEAU XIII

Angles de déformation γ des pseudo-mailles $LnGaO_3$ et $CaLnGaO_4$

$LaGaO_3$	90,6°	$CaLaGaO_4$ β	90°
$PrGaO_3$	90,3°	$CaPrGaO_4$ β	90,66°
$NdGaO_3$	90,7°	$CaNdGaO_4$ β	90,66°
$SmGaO_3$	91,6°	$CaSmGaO_4$ β	90,12°
$EuGaO_3$	91,9°	$CaEuGaO_4$ β	90°
$GdGaO_3$	92,9°	$CaGdGaO_4$ β	90°
$TbGaO_3$	92,4°	$CaTbGaO_4$ β	90,66°
$DyGaO_3$	92,7°	$CaDyGaO_4$ β	90,65°

III - 6 - ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE $CaNdAl_xGa_{1-x}O_4$

En comparant les résultats obtenus pour la série des aluminates à ceux des composés du gallium, on remarque qu'il n'apparaît jamais pour aucun composé $CaLnAlO_4$ de variété de type olivine, bien que dans de nombreuses structures l'aluminium admette aisément la coordinence tétraédrique. On pouvait supposer qu'une substitution progressive du gallium par l'aluminium dans l'une des phases $CaLnGaO_4$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) entraînerait une diminution des températures de transformation $\alpha \rightarrow \beta$. L'étude a été réalisée dans le système $CaNdAlO_4$-$CaNdGaO_4$.

Pour nous placer dans des conditions de grande réactivité nous sommes partis de mélanges d'oxydes CaO, Nd_2O_3, Al_2O_3 et Ga_2O_3 dans des proportions correspondant à la réaction :

$$2CaO + Nd_2O_3 + xAl_2O_3 + (1-x)Ga_2O_3 \rightarrow 2CaNdGa_{1-x}Al_xO_4$$

Lorsque le traitement thermique est effectué à température supérieure à 1250°C, mais inférieure à 1330°C -température de la transformation $CaNdGaO_4\ \alpha \rightarrow CaNdGaO_4\ \beta$ - nous observons, quelle que soit la valeur de x, un mélange des phases $CaNdAlO_4$ et $CaNdGaO_4\alpha$. En revanche si la réaction est effectuée au-dessus de 1330°C apparaît une solution solide continue $CaNdAl_xGa_{1-x}O_4$ $(0 \leqslant x \leqslant 1)$. L'évolution en fonction de x des paramètres correspondants est donnée par la figure 9. Celle-ci confirme notre interprétation de la distorsion orthorhombique. Cette déformation se produit d'autant plus aisément par contraction de la terre rare qu'à l'aluminium se substitue le gallium de taille plus grande.

Le résultat obtenu semble impliquer l'impossibilité d'in-

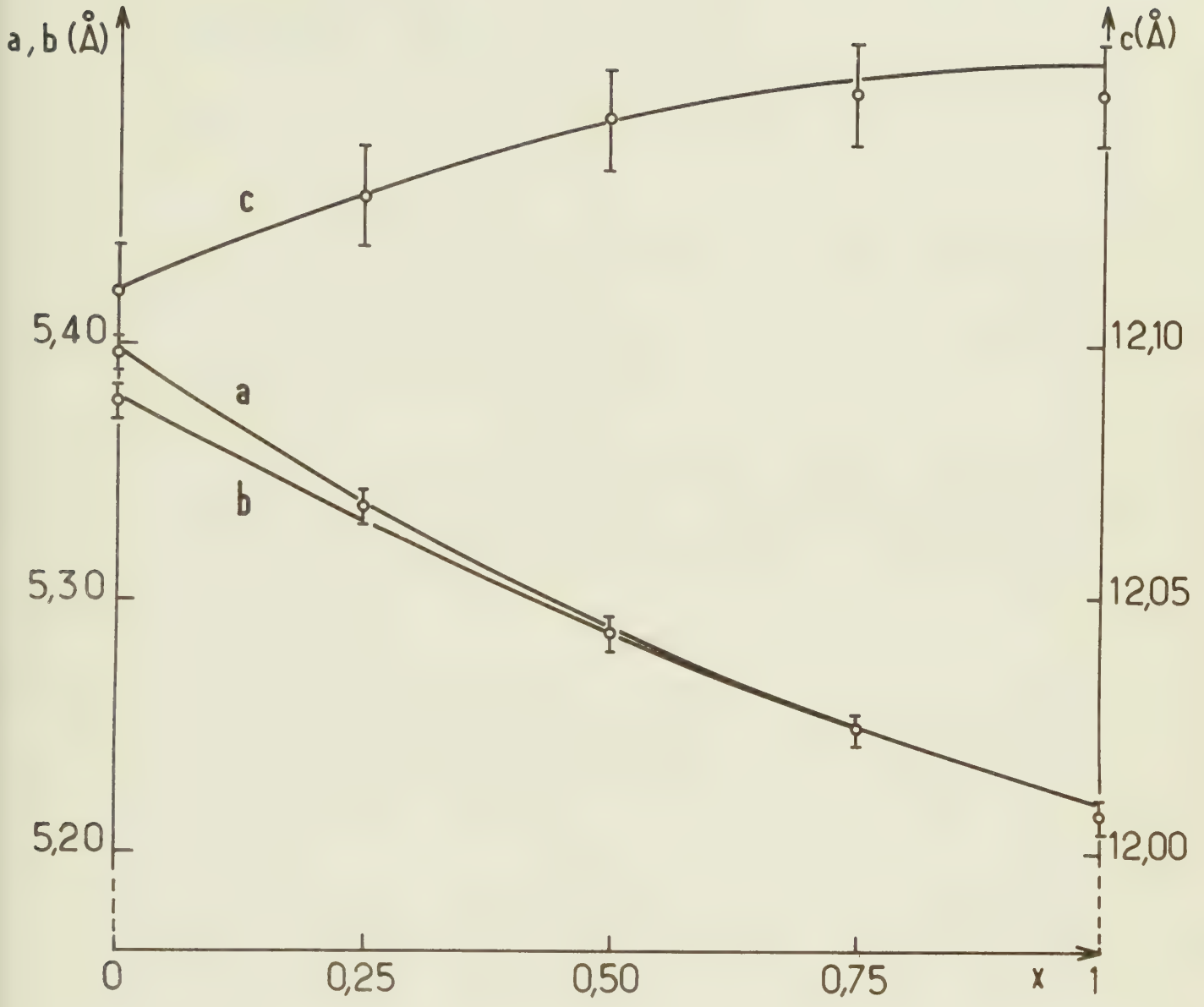


Fig. 9

Variation des paramètres de la solution solide

$Ca\ Nd\ Ga_{1-x}\ Al_x\ O_4$

troduire l'aluminium dans les sites tétraédriques des phases $CaLnGaO_4$ α. La métastabilité de plusieurs de ces phases ne permet pas d'en tirer de conclusion cristallochimique.

III - 7 - CONCLUSIONS

Au contraire des aluminates les gallates doubles de calcium et de terre rare $CaLnGaO_4$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) , comportent pour toutes les terres rares envisagées une variété orthorhombique de type olivine.

Lorsque la terre rare est le lanthane, le praséodyme, le néodyme et le samarium la variété α donne naissance à haute température à une variété β de type K_2NiF_4 (La) ou K_2NiF_4 déformée(Pr, Nd, Sm).

Dans le cas de l'europium, du gadolinium, du terbium et du dysprosium une variété β de type K_2NiF_4 (Eu, Gd) ou K_2NiF_4 déformée (Tb, Dy) s'obtient également par action de la pression.

L'évolution structurale des phases $CaLnGaO_4$ β peut s'expliquer en fonction de la nature de la terre rare. L'effet de la pression et celui de la diminution de la taille de l'ion terre rare tendent à se compenser.

CHAPITRE IV

ETUDE CHIMIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES

$Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd),

$Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

ET DES PHASES $CaLnFeO_4$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

La substitution de l'aluminium ou du gallium par un élément 3d tel que le chrome, le manganèse ou le fer devait nous permettre de préciser l'influence de la taille du cation occupant les sites octaédriques sur la structure de type K_2NiF_4 et de la nature de celui-ci sur les propriétés magnétiques.

Cette étude pouvait être élargie à l'introduction simultanée en site octaédrique d'éléments de transition comportant deux degrés d'oxydation différents. Une telle présence pouvait s'avérer particulièrement féconde du point de vue magnétique dans la mesure où elle pouvait donner naissance, grâce à des couplages positifs à des matériaux de ferromagnétisme bidimensionnel. L'existence de deux degrés d'oxydation découlait de celle de composés oxygénés de structure K_2NiF_4 comportant dans les sites de coordinence 9 soit un cation alcalino-terreux (Ca_2MnO_4 ou Sr_2TiO_4 (19) par exemple) soit un ion terre rare (Ln_2NiO_4 (22), La_2CoO_4 (21), La_2CuO_4 ou Pr_2CuO_4 (7)). Cette remarque pouvait nous amener à envisager les substitutions couplées :

$$Ln^{3+} + Cr^{3+} = Ca^{2+} + Cr^{4+}$$

et

$$Ln^{3+} + Mn^{3+} = Ca^{2+} + Mn^{4+}$$

E. W. GORTER et K. G. SRIVASTAVA (10) étaient d'ailleurs partis de cette remarque lors de l'étude des propriétés magnétiques de $Sr_{1,5}La_{0,5}MnO_4$ et de $Sr_{0,5}La_{1,5}CoO_4$.

Nous envisagerons successivement dans ce chapitre, la préparation et l'étude radiocristallographique des phases :

1) $CaLnCrO_4$ et $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

2) $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

3) $CaLnFeO_4$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

IV - 1 - LES PHASES $CaLnCrO_4$ ET LES SOLUTIONS SOLIDES $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

IV - 1 - 1 - Préparation

Les phases $CaLnCrO_4$ ont été obtenues par calcination sous vide des mélanges stoechiométriques d'oxydes CaO, Cr_2O_3 et Ln_2O_3 préalablement desséchés selon le schéma réactionnel :

$$2\,CaO + Cr_2O_3 + Ln_2O_3 \longrightarrow 2\,CaLnCrO_4$$

Les réactions étaient totales après deux traitements thermiques de 24 heures à 1250°C entrecoupés d'un broyage.

Les phases $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ ($0 < x \leqslant 0,50$) ont été préparées dans les mêmes conditions de traitement thermique, mais à l'air, à partir de mélanges de $CaCO_3$, Cr_2O_3 et Ln_2O_3 (ou Pr_6O_{11} dans le cas du praséodyme) correspondant aux réactions suivantes :

$$4(1+x)CaCO_3 + 2(1-x)Ln_2O_3 + 2Cr_2O_3 + xO_2 \longrightarrow 4Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4 + 4(1+x)\overrightarrow{CO_2}$$

ou

$$12(1+x)CaCO_3 + 2(1-x)Pr_6O_{11} + 6Cr_2O_3 + (5x-2)O_2 \longrightarrow 12\,Ca_{1+x}Pr_{1-x}CrO_4 + 12(1+x)\overrightarrow{CO_2}$$

Pour $x > 0,50$ nous obtenions un mélange de la phase limite $Ca_{1,50}Ln_{0,50}CrO_4$ avec CaO et $Ca_3(CrO_4)_2$.

Lorsque l'ion terre rare envisagé était le lanthane, ou possédait au contraire un rayon inférieur à celui de Gd^{3+}, la solution solide ne se formait pas, on obtenait un mélange de chromite $LnCrO_3$, de CaO et de $Ca_3(CrO_4)_2$.

IV - 1 - 2 - Etude radiocristallographique des phases $CaLnCrO_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

Les diffractogrammes des phases $CaLnCrO_4$ indiquaient une isotypie avec $CaNdGaO_4$ β. Elles ont pu être indéxées dans le système orthorhombique avec les paramètres donnés au tableau XIV.

TABLEAU XIV

$CaLnCrO_4$	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
a ± 0,003 Å	5,423	5,426	5,434	5,437	5,435
b ± 0,003 Å	5,400	5,384	5,364	5,361	5,356
c ± 0,01 Å	11,99	11,94	11,84	11,78	11,74

Les règles d'existence relatives aux plans (h k l) se déduisaient de l'indexation des spectres X (tableaux XXXV à XXXIX en annexe):

$h + k = 2n$ $\quad k + l = 2n$ $\quad l + h = 2n$

Elles impliquaient une maille à faces centrées.

Les groupes d'espace possibles étaient F 2 2 2 (D_2^7), F m m 2 (C_{2v}^{18}) ou F m m m (D_{2h}^{23}). Le choix du groupe était lié à la répartition des cations Ca^{2+} et Ln^{3+} dans les sites de coordinence 9.

Les calculs ont été effectués pour la maille orthorhombique à l'aide d'un modèle analogue à celui utilisé pour la maille quadratique de la phase $CaNdAlO_4$.

Comme précédemment trois hypothèses de répartition des ions Ca^{2+} et Ln^{3+} dans les plans perpendiculaires à l'axe c, étaient possibles pour une maille à faces centrées. Elles étaient liées au taux de distribution u des atomes de calcium et de terre rare en position (0 0 z) :

a) u = 0 ou 1 : distribution ordonnée donnant lieu, perpendiculairement à l'axe c, à la séquence A B C A B C de plans de composition :

(A) CrO_2 (B) LnO (C)CaO

b) u = 1/2 : distribution statistique, la séquence était alors :

A (B/2 C/2) (B/2 C/2) A (B/2 C/2) (B/2 C/2)

c) $0 < u < 1$, mais $u \neq 1/2$: les atomes de calcium et de terre rare se répartissent de telle sorte que le mode à faces centrées se trouve conservé. Perpendiculairement à l'axe c la succession des plans est alors la suivante :

A [uB (1-u) C] [uC (1-u) B] A [uB (1-u) C] [uC (1-u)B]

Nous avons effectué le calcul pour la phase $CaNdCrO_4$ à partir des positions atomiques suivantes du groupe Fmm2, le plus général :

Cr	(4a)	0, 0, z	z = 0
uCa (1-u)Nd	(4a)	0, 0, z	z = 0,35
uNd (1-u)Ca	(4a)	0, 0, z	z = 0,65
O_I	(8b)	1/4,1/4, z	z = 0
O_{II}	(4a)	0, 0, z	z = 0,15
O_{III}	(4a)	0, 0, z	z = 0,85

La figure 10 représente la variation du facteur de véracité R en fonction de u. Sa valeur est minimale pour u = 1/2, c'est-à-dire lorsque la distribution du calcium et du néodyme dans les sites de coordinence 9 est statistique. La structure de la phase $CaNdCrO_4$ appartient donc au groupe d'espace centrosymétrique Fmmm, auquel appartient également selon J. M. LONGO et P. M. RACCAH (7) la phase $SrLaVO_4$.

Au tableau XV nous avons consigné les intensités observées et calculées pour u = 0 et u = 1/2.

La structure des phases $CaLnCrO_4$ peut également être décrite à l'aide de la pseudomaille monoclinique définie au chapitre III.

Nous avons consigné au tableau XVI les paramètres des pseudomailles monocliniques et les avons comparés aux valeurs obtenues par B. WILLER et M. DAIRE (22) pour la série Ln_2NiO_4 (Ln = La, Pr, Nd).

Nous constatons que pour les deux séries la déformation, que caractérise l'angle γ, croît lorsque diminue la taille de la terre rare concernée.

Ce résultat explique d'ailleurs que nous n'avons pu préparer de phases comportant une terre rare plus petite que le gadolinium.

Fig. 10

Variation du facteur de reliabilité en fonction de u pour $CaNdCrO_4$

TABLEAU XV

$CaNdCrO_4$			
h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$ u = 1/2	$I_{calc.}$ u = 0
0 0 2	9	8	38
1 1 1	13	8	45
0 0 4	9	9	13
1 1 3	100	100	100
2 0 0	49	45	40
0 2 0	45	44	39
2 0 2	2	4	14
0 2 2	2	4	14
1 1 5	16	11	16
2 0 4	16	23	22
0 2 4	16	23	22
0 0 6	18	22	22
2 2 0	44	57	52
2 2 2	1	1	7
3 1 1	1	1	5
1 3 1	1	1	5
2 2 4	5	5	7
2 0 6	8	8	9
0 2 6	8	8	9
3 1 3	14	15	16
1 3 3	15	15	15
1 1 7	7	5	4
3 1 5	2	3	4
1 3 5	2	3	4
2 2 6	14	21	22

TABLEAU XVI

$CaLnCrO_4$	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
a ± 0,002 Å	3,827	3,822	3,818	3,817	3,815
b ± 0,002 Å	3,827	3,822	3,818	3,817	3,815
c ± 0,01 Å	11,99	11,94	11,84	11,78	11,74
	90°,24	90°,45	90°,74	90°,81	90°,83
Ln_2NiO_4	La	Pr	Nd		
a (Å)	3,868	3,836	3,829		
b (Å)	3,868	3,836	3,829		
c (Å)	12,685	12,43	12,39		
γ	90°	90°,39	90°,72		

IV - 1 - 3 - Etude radiocristallographique des solutions solides $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

Les figures 11 et 12 représentent l'évolution des paramètres des solutions solides $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ dans les cas choisis du praséodyme et du gadolinium.

L'intoduction dans le réseau d'ions Cr^{4+} plus petits que les ions Cr^{3+} grâce à la substitution couplée : $Ln^{3+} + Cr^{3+} = Ca^{2+} + Cr^{4+}$ entraîne une diminution progressive de l'angle γ dont la valeur devient

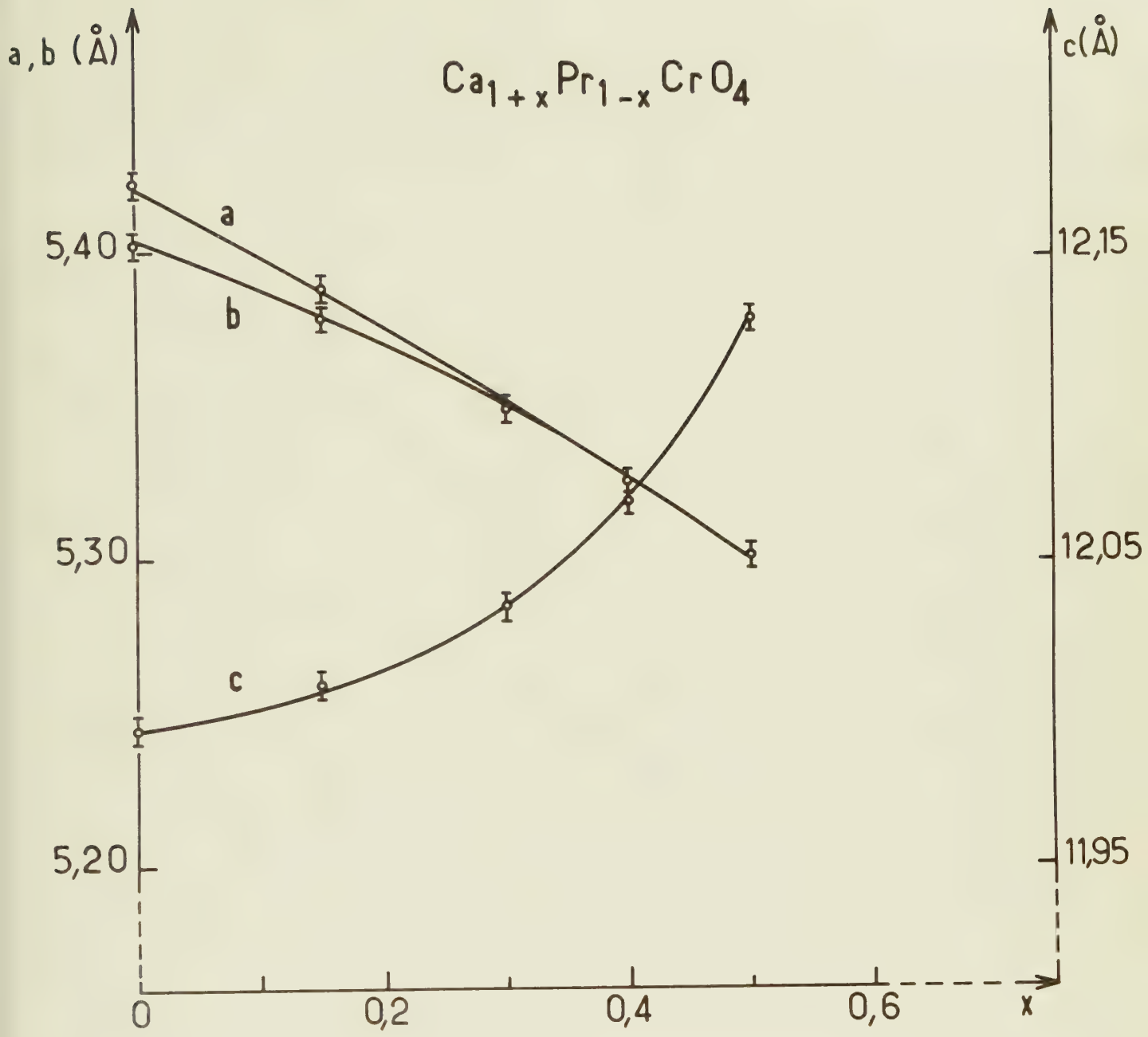


Fig. 11

Variation des paramètres de la solution solide $Ca_{1+x}Pr_{1-x}CrO_4$

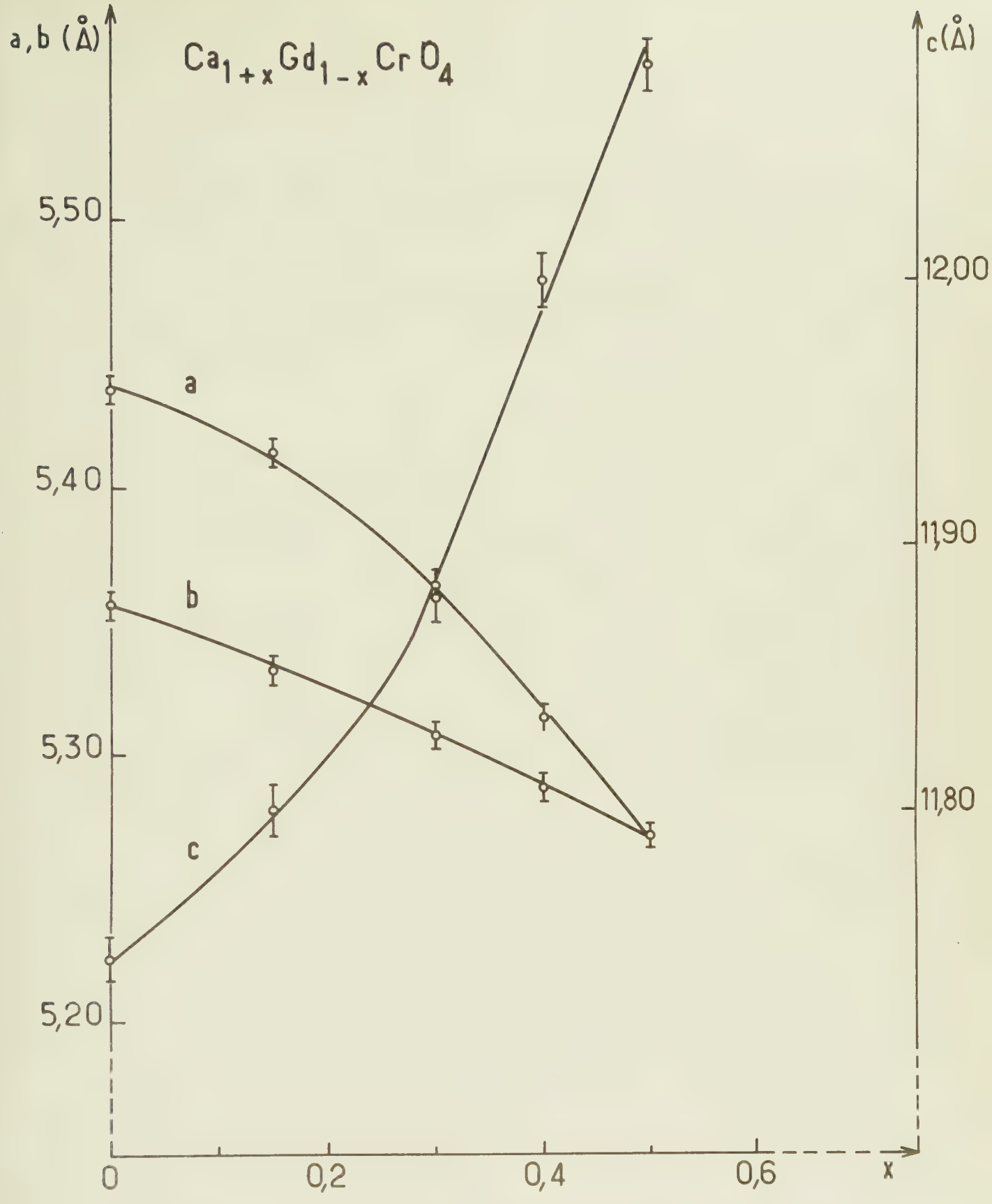


Fig. 12

Variation des paramètres de la solution solide

$Ca_{1+x}Gd_{1-x}CrO_4$

égale à 90° pour chacune des deux phases aux compositions limites $Ca_{1,50}Ln_{0,50}CrO_4$.

Les paramètres des phases quadratiques ainsi obtenues sont portés au tableau XVII, leur dépouillement figure en annexe aux tableaux XL à XLIV.

TABLEAU XVII

$Ca_{1,50}Ln_{0,50}CrO_4$	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
$a = b \pm 0,002$ Å	3,750	3,743	3,737	3,726	3,725
$c \pm 0,01$ Å	12,12	12,11	12,11	12,11	12,09

La figure 13 montre que les densités expérimentales sont en bon accord avec les densités théoriques pour les diverses compositions de la solution solide $Ca_{1+x}Nd_{1-x}CrO_4$.

IV - 1 - 4 - Interprétation de la variation des paramètres des solutions solides $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ avec le taux de Cr^{4+} introduit

De l'examen des figures 11 et 12 qui donnent la variation en fonction de x, des paramètres des solutions solides $Ca_{1+x}Pr_{1-x}CrO_4$ et $Ca_{1+x}Gd_{1-x}CrO_4$, il ressort que le paramètre c augmente, alors que les paramètres a et b diminuent quand le taux en Cr^{4+} croît. Cette variation en sens inverse du paramètre c et des paramètres a et b peut s'expliquer si l'on observe que l'ion Cr^{4+} (d^2), susceptible de donner naissance à un effet Jahn-Teller, peut adopter la configuration électronique $d_{xz}^1 d_{yz}^1 d_{xy}^0$ (fig. 14). Il en résulte une élongation des sites octaédriques parallèlement à l'axe c. Dans la mesure où cette distorsion est un phé-

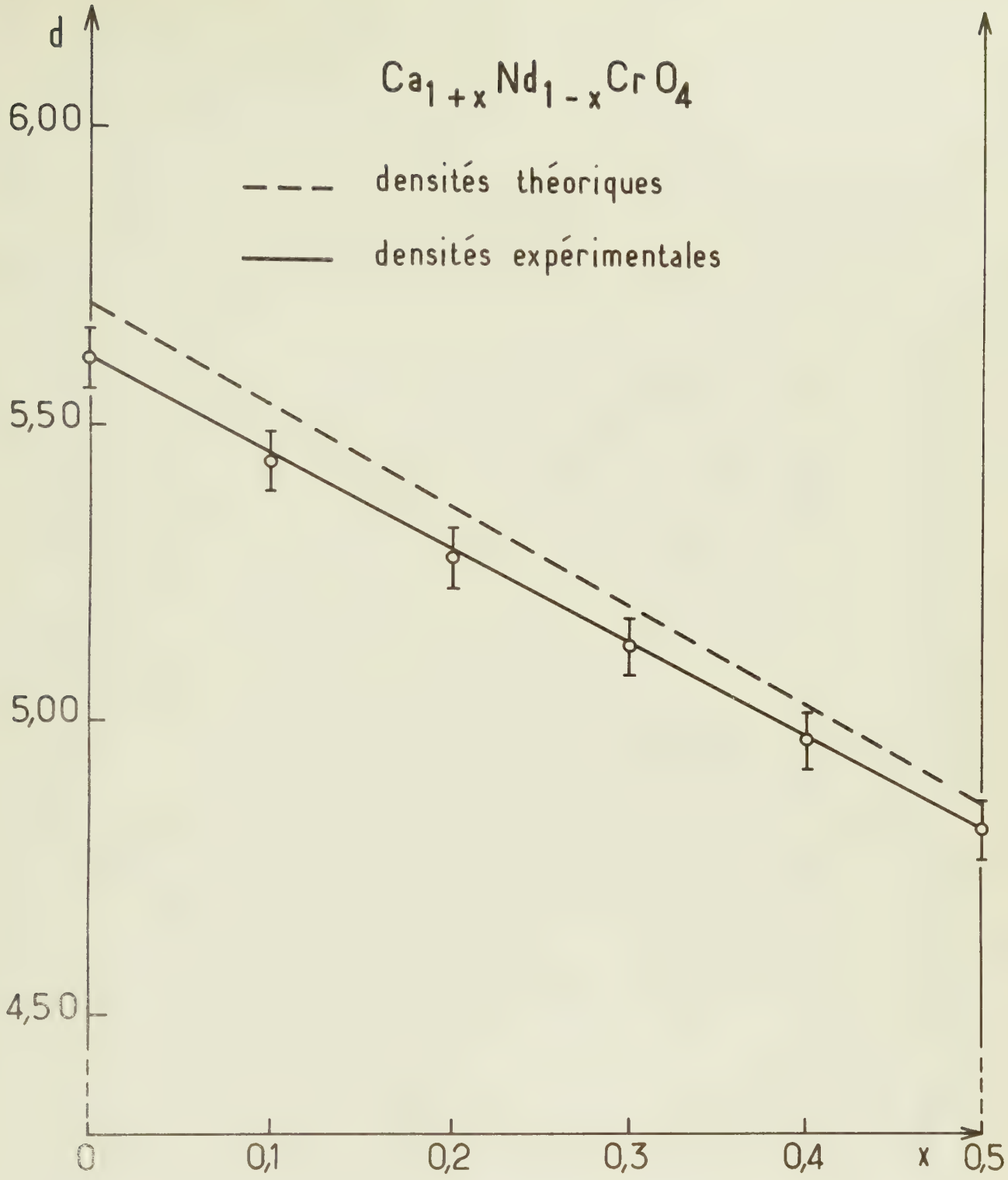
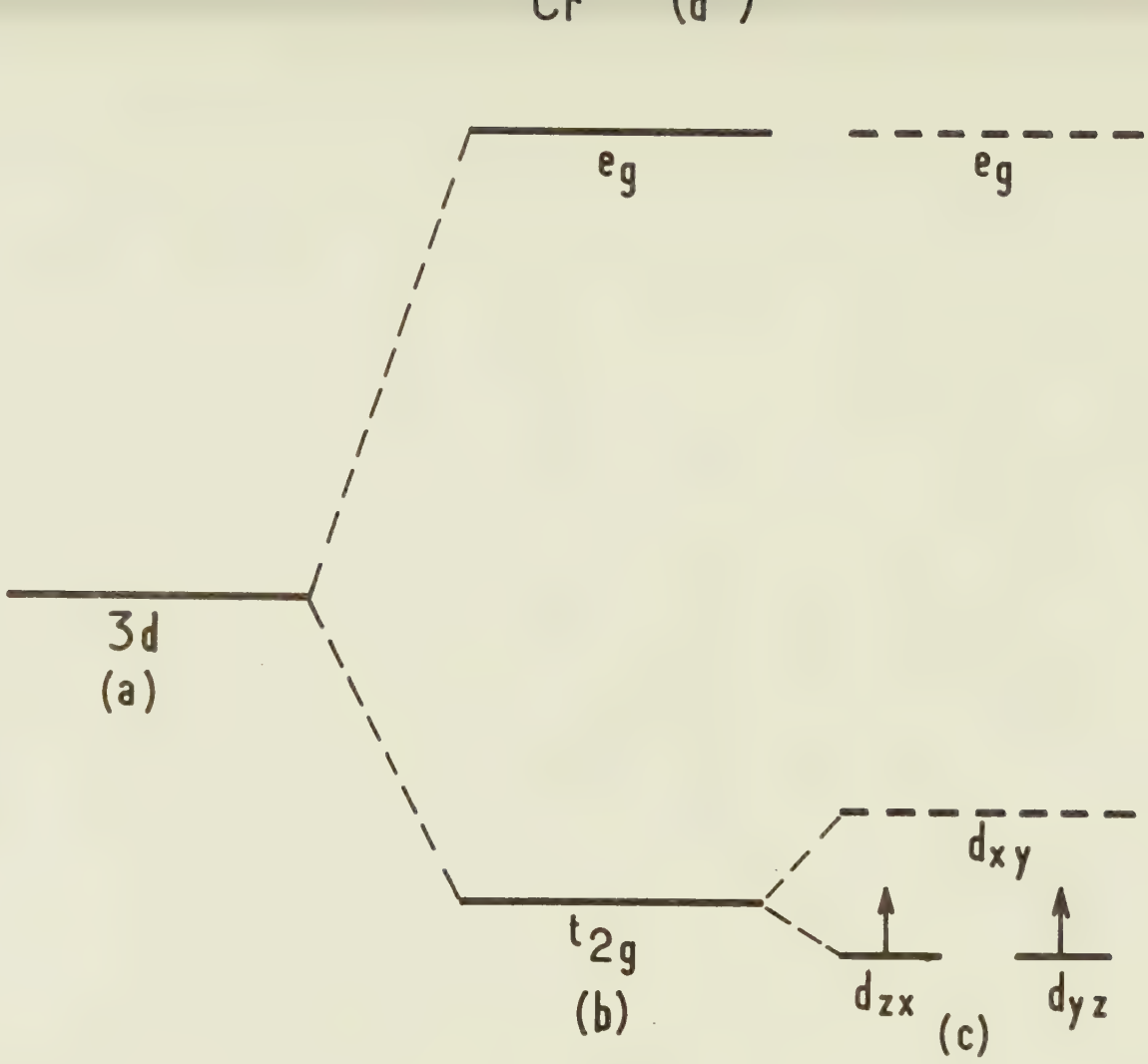


Fig . 13

Densités théoriques et expérimentales de la solution solide $Ca_{1+x}Nd_{1-x}CrO_4$



(a) ion libre (b) champ O_h (c) champ D_{4h}

Fig. 14

Eclatement d'une configuration électronique d^2 affectée par effet Jahn Teller

nomène coopératif, elle se traduit par une variation correspondante des paramètres.

IV - 2 - LES SOLUTIONS SOLIDES $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

Toutes nos tentatives de préparation, sous pression d'un bar, des phases de type $CaLnMnO_4$ se sont avérées infructueuses. En revanche nous avons pu mettre en évidence des solutions solides de formule générale $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$. Elles dérivent de Ca_2MnO_4 par la substitution couplée :

$$Ca^{2+} + Mn^{4+} = Ln^{3+} + Mn^{3+}$$

IV - 2 - 1 - Préparation

Les produits de départ $CaCO_3$, Ln_2O_3 (ou Pr_6O_{11} dans le cas du praséodyme), Mn_2O_3 ont été mélangés et pastillés dans les proportions correspondant aux réactions :

$$2(2-x)CaCO_3 + xLn_2O_3 + Mn_2O_3 + \frac{1-x}{2}O_2 \rightarrow 2Ca_{2-x}Ln_xMnO_4 + 2(2-x)CO_2\uparrow$$

ou

$$2(2-x)CaCO_3 + \frac{x}{3}Pr_6O_{11} + Mn_2O_3 + \frac{3-5x}{6}O_2 \rightarrow 2Ca_{2-x}Pr_xMnO_4 + 2(2-x)CO_2\uparrow$$

Ces mélanges ont été calcinés à l'air. Deux traitements thermiques de 24 heures à 1250°C étaient nécessaires pour que les réactions soient totales.

Dans ces conditions les domaines d'existence des solutions solides correspondaient à :

$0 < x \leqslant 0,50$ pour le praséodyme et le néodyme

$0 < x \leqslant 0,45$ pour le samarium, l'europium et le gadolinium

$0 < x \leq 0,30$ pour l'yttrium.

L'étendue de ces domaines diminue donc avec la taille de l'ion Ln^{3+}. Pour des valeurs de x supérieures aux valeurs limites nous obtenons un mélange de la phase limite, d'oxyde de terre rare et de perovskite $LnMnO_3$.

Le cas des terres rares autres que celles signalées n'a pas été envisagé.

IV - 2 - 2 - Détermination des taux de Mn^{3+} et Mn^{4+} dans les composés $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$

Les taux respectifs en ions Mn^{3+} et Mn^{4+} se déduisent d'une part de la variation de poids, d'autre part de l'analyse chimique.

La totalité des ions manganèse est réduite par un excès d'ions $C_2O_4^{2-}$ en milieu sulfurique 2 N. Cet excès est dosé en retour par une solution titrée de permanganate.

Les résultats qui sont reproduits au tableau XVIII correspondent aux limites supérieures des solutions solides $x_1 = 0,50$ ou $x_2 = 0,45$ et à une valeur intermédiaire $x_3 = 0,30$.

TABLEAU XVIII

$Ca_{2-x}Ln_xMn^{4+}_{1-x}Mn^{3+}_xO_4$		Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
$x_1/1-x_1$	théor.	1,00	1,00			
	exp. ± 0,04	0,97	1,00			
$x_2/1-x_2$	théor.			0,82	0,82	0,82
	exp. ± 0,03			0,80	0,80	0,80
$x_3/1-x_3$	théor.	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
	exp. ± 0,02	0,41	0,41	0,41	0,42	0,41

IV - 2 - 3 - Etude radiocristallographique des solutions solides $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

Les figures 15 à 20 représentent les variations des paramètres des phases $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) en fonction de x.

Pour de faibles taux en ions Ln^{3+} toutes ces phases sont de symétrie quadratique. Une distorsion orthorhombique apparaît pour des valeurs de x d'autant plus élevées que la taille de la terre rare concernée est plus grande ; pour le praséodyme, la terre rare la plus volumineuse envisagée, aucune distorsion ne se manifeste même pour $x = 0,50$: la phase $Ca_{2-x}Pr_xMnO_4$ est quadratique dans tout son domaine d'existence. En revanche pour $Ca_{2-x}Gd_xMnO_4$ la distorsion n'est décelable que pour une valeur de x légèrement supérieure à 0,30. La phase $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$ enfin, qui n'existe que pour $0 < x \leqslant 0,30$, est quadratique à toute composition.

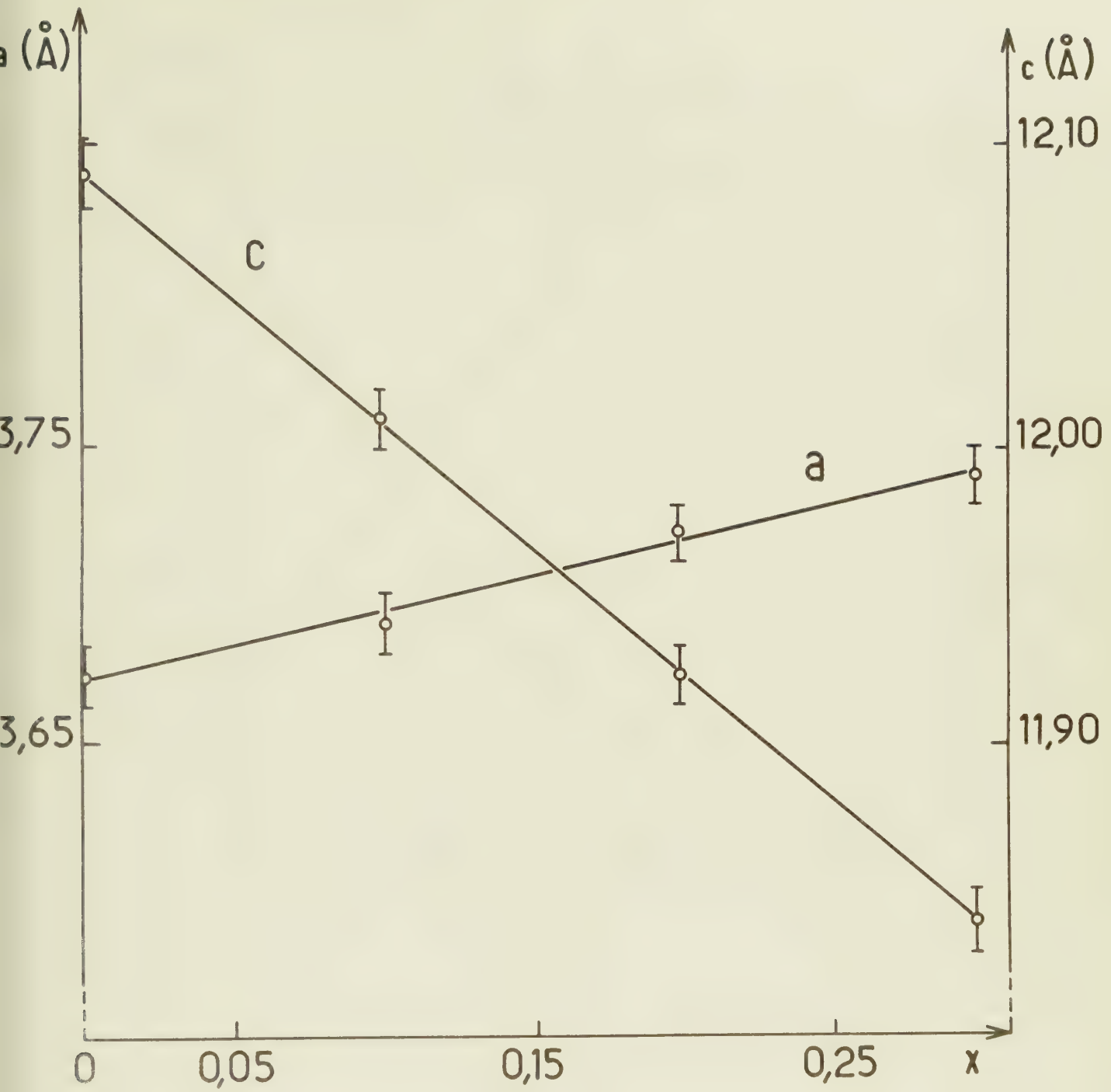


Fig. 15

Variation des paramètres a et c de la solution solide $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$ en fonction de x

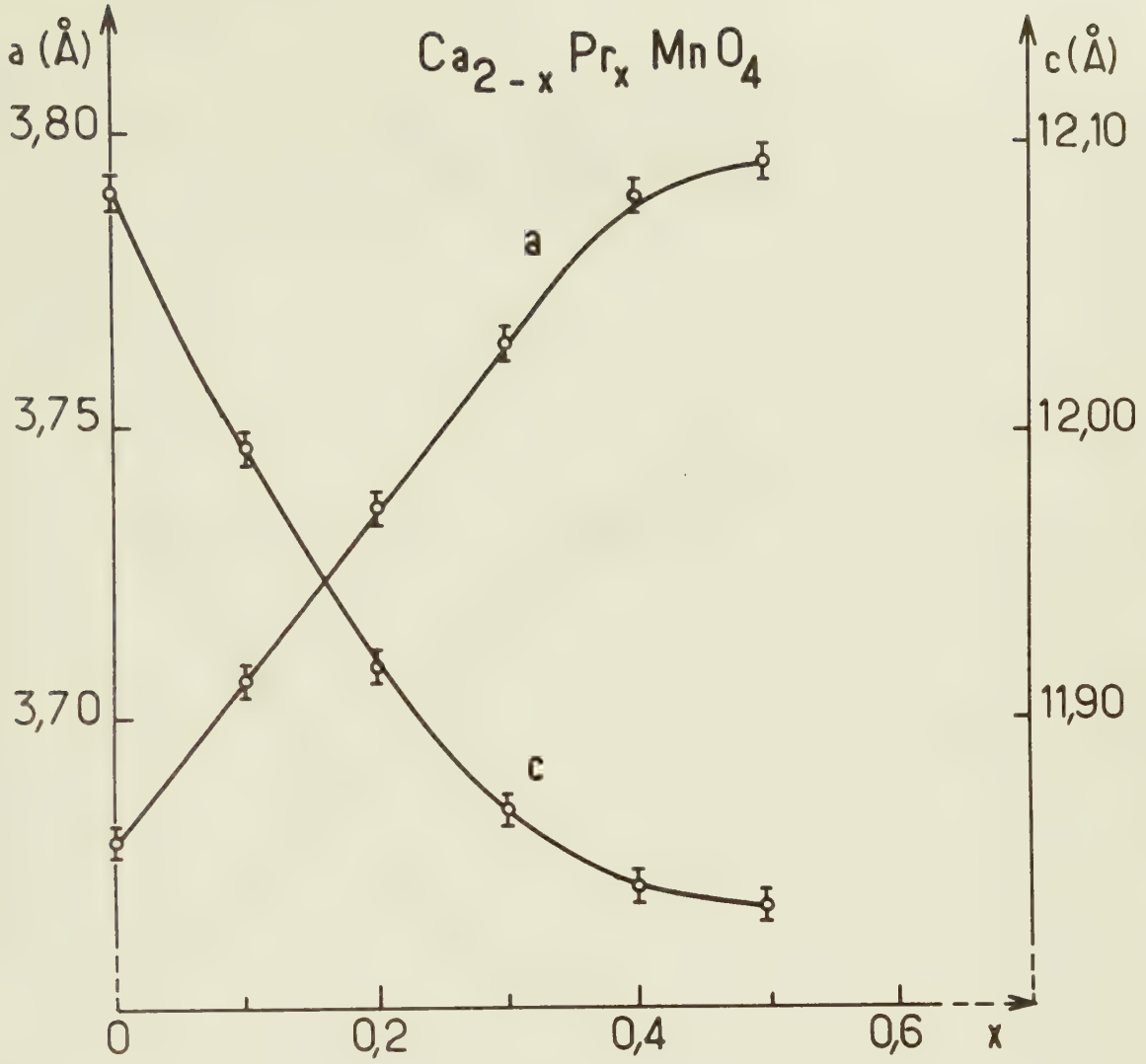


Fig. 16

Variation des paramètres de la solution solide $Ca_{2-x} Pr_x MnO_4$

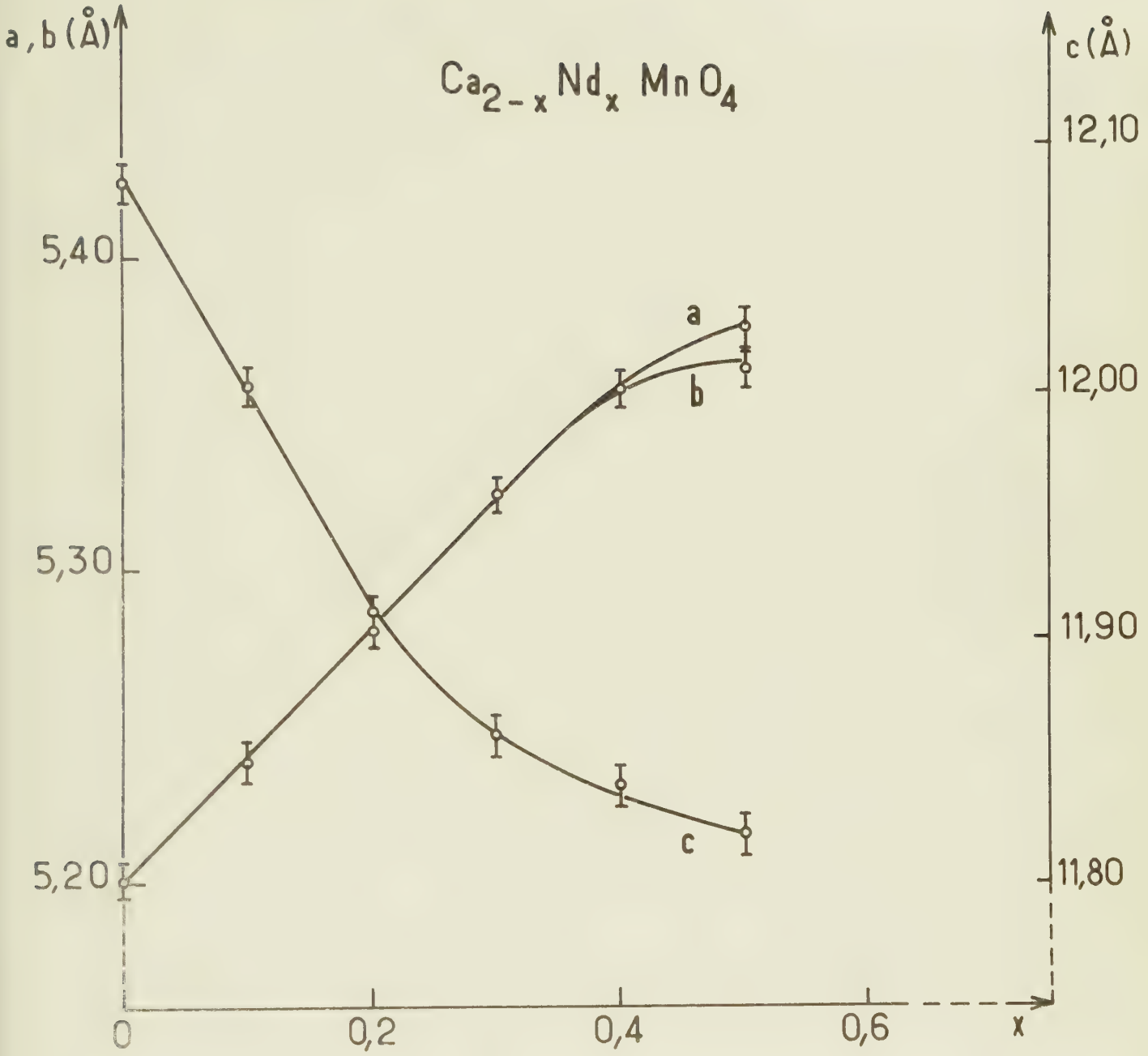


Fig. 17

Variation des paramètres de la solution solide $Ca_{2-x}Nd_xMnO_4$

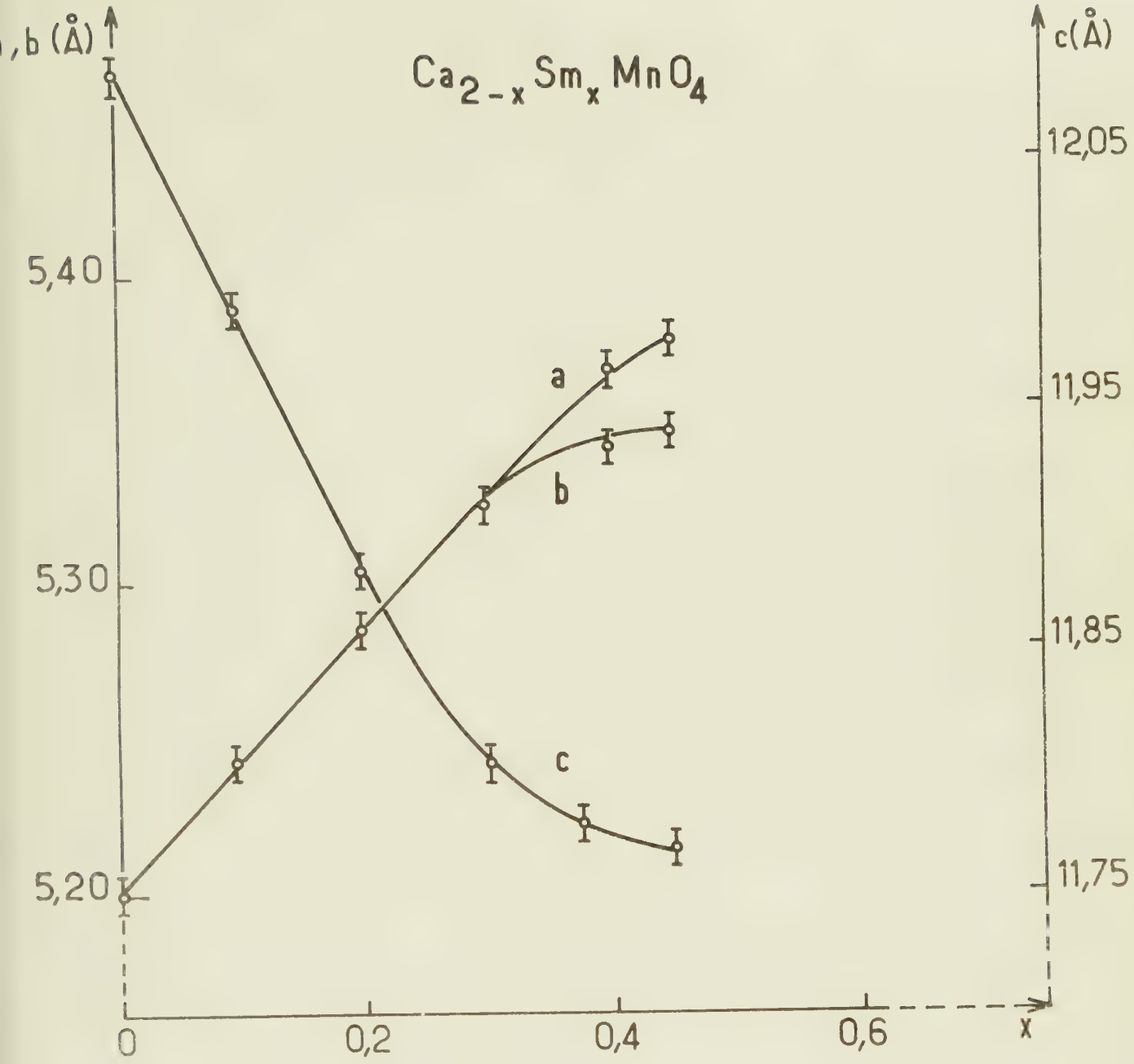


Fig. 18

Variation des paramètres de la solution solide

$Ca_{2-x}Sm_xMnO_4$

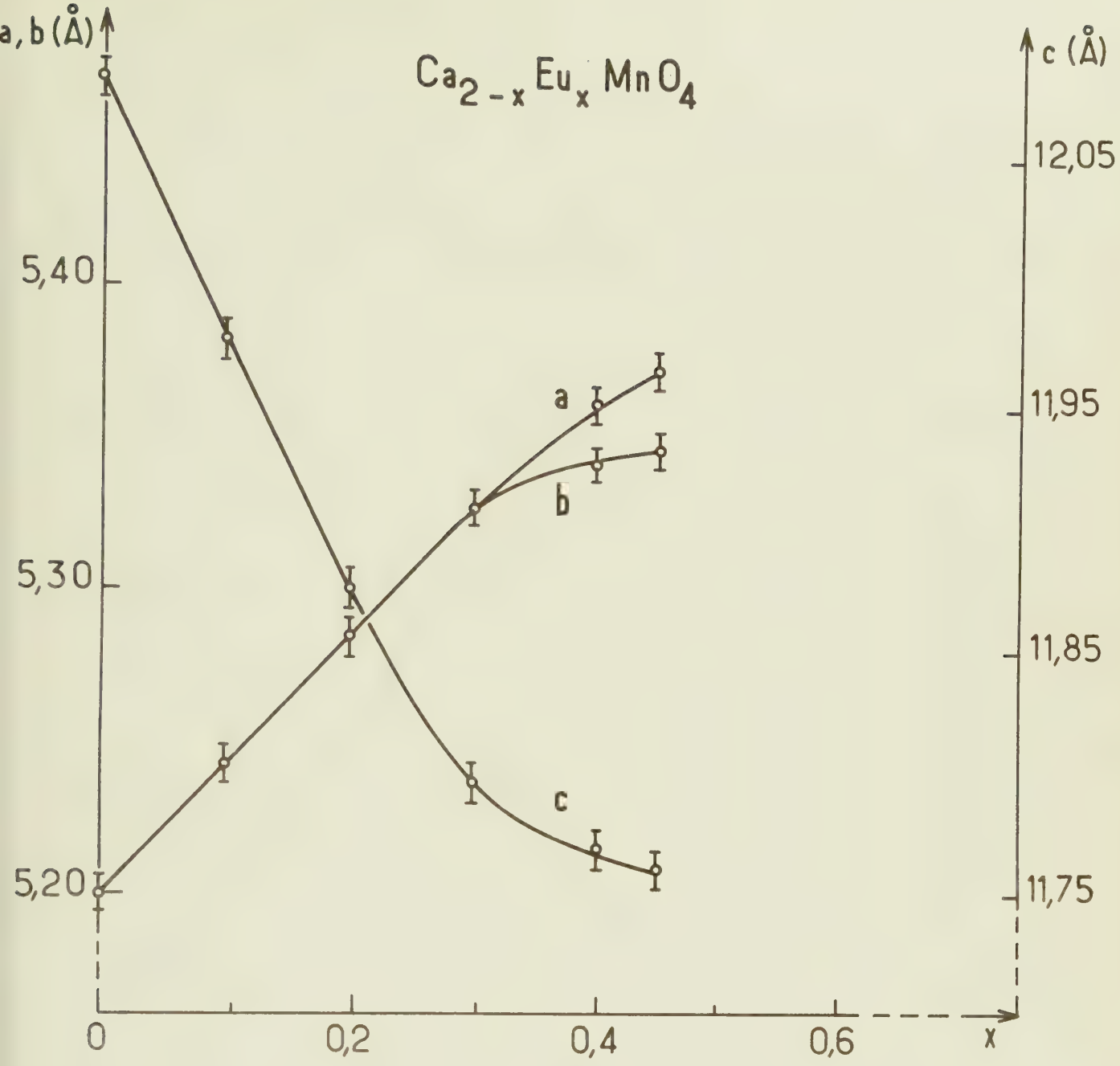


Fig. 19

Variation des paramètres de la solution solide $Ca_{2-x}Eu_xMnO_4$

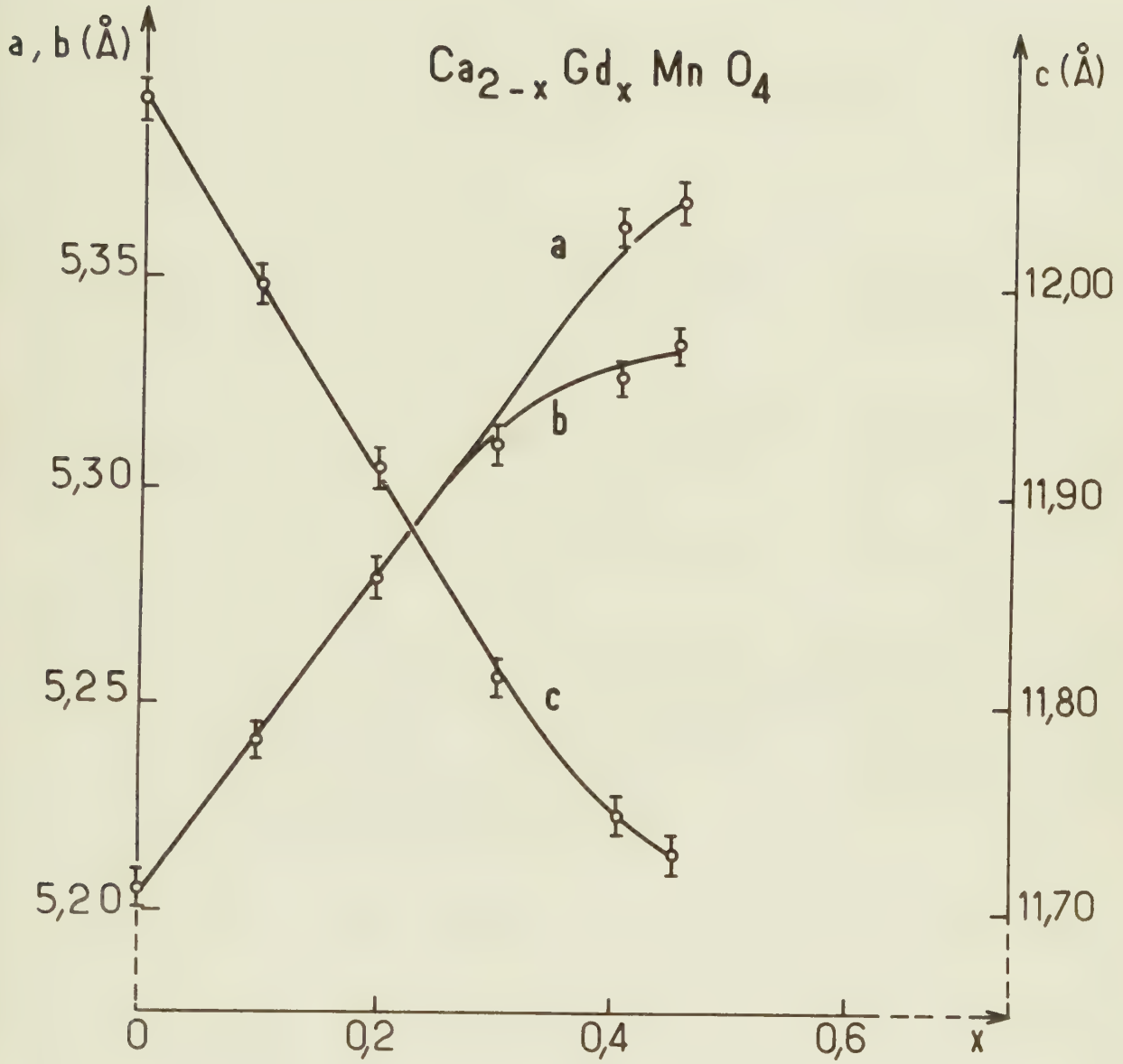


Fig. 20

Variation des paramètres de la solution solide

$Ca_{2-x}Gd_xMnO_4$

La contraction de la terre rare tend donc à la fois à diminuer le domaine d'homogénéité de la solution solide formée et à favoriser l'apparition de la déformation orthorhombique du réseau.

Les paramètres des phases limites sont donnés au tableau XIX. Nous avons consigné en annexe le dépouillement de leur diffractogramme (tableauxXLV à L).

L'examen des extinctions systématiques ne laisse apparaître qu'une seule règle d'existence pour les phases quadratiques :

$$h + k + l = 2n$$

Pour les phases orthorhombiques les règles d'existence sont les suivantes :

$$h + k = 2n \quad ; \quad h + l = 2n \quad ; \quad k + l = 2n.$$

Aucune raie de surstructure n'ayant pû être mise en évidence malgré divers traitements thermiques,quelle que soit la symétrie des phases étudiées, les mêmes hypothèses de distribution que celles faites pour $CaNdCrO_4$ sont possibles, mais les compositions des plans perpendiculaires à l'axe c sont alors :

(A) : MnO_2 (B) : $Ca_{1-x}Ln_xO$ (C) : CaO.

Nous avons effectué les calculs selon la méthode déjà décrite pour la phase $Ca_{1,50}Nd_{0,50}MnO_4$ avec les positions atomiques du groupe Fmm2 :

Mn	(4a)	0, 0, z	z = 0
$uCa_{0,50}Nd_{0,50}$,(1-u)Ca	(4a)	0, 0, z	z = 0,355
uCa, $(1-u)Ca_{0,50}Nd_{0,50}$	(4a)	0, 0, z	z = 0,645
O_I	(8b)	1/4,1/4, z	z = 0
O_{II}	(4a)	0, 0, z	z = 0,153
O_{III}	(4a)	0, 0, z	z = 0,847

TABLEAU XIX

	a ± 0,003 Å	b ± 0,003 Å	c ± 0,01 Å
$Ca_{1,30}Y_{0,30}MnO_4$	3,740		11,84
$Ca_{1,50}Pr_{0,50}MnO_4$	3,796		11,84
$Ca_{1,50}Nd_{0,50}MnO_4$	5,385	5,366	11,81
$Ca_{1,55}Sm_{0,45}MnO_4$	5,378	5,345	11,77
$Ca_{1,55}Eu_{0,45}MnO_4$	5,374	5,344	11,76
$Ca_{1,55}Gd_{0,45}MnO_4$	5,373	5,334	11,73

La figure 21 représente la variation du facteur de véracité R en fonction de u. La valeur de R est minimale pour u = 1/2. La distribution du calcium et du néodyme dans les sites de coordinence 9 est donc statistique.

Ce résultat étendu à toutes les phases $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ implique le groupe d'espace I 4/m m m (D_{4h}^{17}) pour les phases quadratiques et F m m m (D_{2h}^{23}) pour les phases orthorhombiques.

Au tableau XX nous avons consigné les intensités observées et calculées pour u = 0 et u = 1/2 relatives aux divers plans (h k l) de la phase $Ca_{1,50}Nd_{0,50}MnO_4$.

IV - 2 - 4 - Interprétation de la variation des paramètres des solutions solides $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ en fonction du taux de Mn^{3+}

De l'examen des figures 15 à 20 il ressort un accroissement très net des paramètres a et éventuellement b et une diminution notable de c, lorsque le taux x en Mn^{3+} croît.

Ces résultats peuvent être rapprochés des observations faites par D. BABEL (2) pour la série des fluorures doubles A_2MF_4 de structure homologue (A = K, Rb, Tl et M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) : l'auteur notait une évolution semblable des paramètres -augmentation de a et diminution de c- lorsque le cuivre, seul cation pouvant entraîner un effet Jahn-Teller, occupait les sites octaédriques. Il en déduisait pour l'ion Cu^{2+} la configuration $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^2 d_{z^2}^1$.

En revanche des mesures optiques effectuées sur K_2CuF_4 par D. OELKRUG (24) tendaient à prouver que la déformation du site octaédrique ne correspondait pas à une compression selon Oz, mais à une

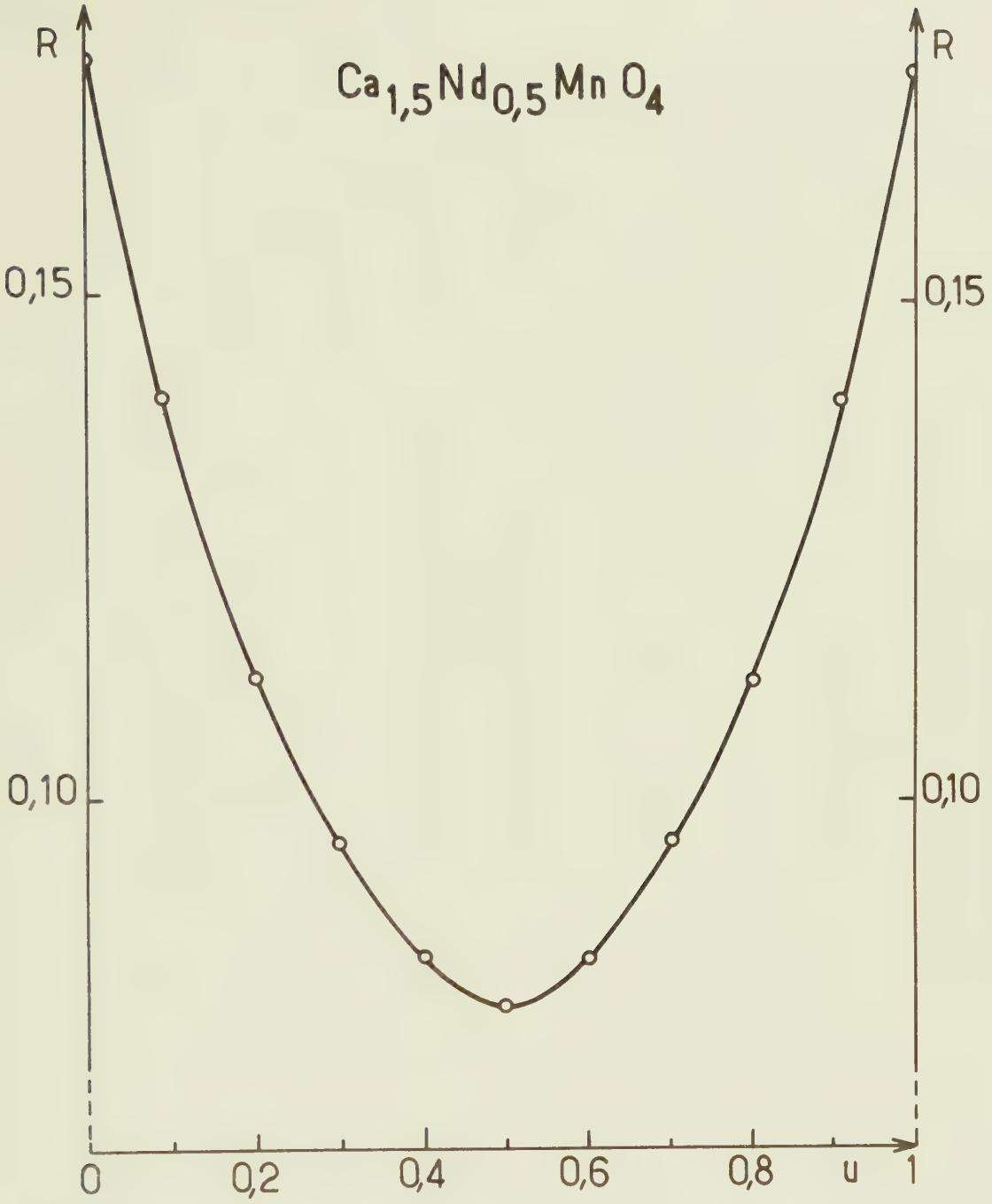


Fig. 21

Variation du facteur de reliabilité en fonction de u pour $Ca_{1,50}Nd_{0,50}MnO_4$

TABLEAU XX

$Ca_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$			
h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$ u = 1/2	$I_{calc.}$ u = 0
0 0 2	20	22	40
1 1 1	0	0	15
0 0 4	3	4	4
1 1 3	100	100	100
2 0 0	44	43	41
0 2 0	43	42	41
2 0 2	0	1	5
0 2 2	0	1	5
1 1 5	24	16	16
2 0 4	16	13	13
0 2 4	15	13	13
0 0 6	18	18	20
2 2 0	49	49	48
2 2 2	3	2	5
3 1 1	0	0	2
1 3 1	0	0	2
2 2 4	3	2	3
2 0 6	9	8	9
0 2 6	9	8	9
3 1 3	20	17	18
1 3 3	19	17	18
1 1 7	3	2	8
0 0 8	4	4	4
3 1 5	5	3	4
1 3 5	5	3	4
2 2 6	18	16	16
4 0 0	6	6	5
0 4 0	6	6	5

élongation (configuration électronique $t_{2g}^6 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^1$).

Le problème de la déformation du site octaédrique du cuivre +II par suite de l'occupation inégale des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} se posait également si l'on comparait La_2CuO_4 et Pr_2CuO_4 : J. M. LONGO et P. M. RACCAH (7) trouvaient les configurations $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2}^2$ pour La_2CuO_4 et $t_{2g}^6 d_{x^2-y^2}^2 d_{z^2}^1$ pour Pr_2CuO_4. Ils admettaient ainsi que pour deux phases très proches les deux types différents de déformation possibles pouvaient être mis en évidence.

La déformation du réseau lors de l'apparition du manganèse +III dans les solutions solides $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ semble impliquer une configuration $t_{2g}^3 d_{x^2-y^2}^1$, les distances moyennes Mn-O dans le plan xOy sont données au tableau XXI. Il n'est pas possible toutefois de calculer avec une précision suffisante les distances Mn-O le long de l'axe c pour pouvoir trancher définitivement entre les configurations électroniques $t_{2g}^3 d_{x^2-y^2}^1$ et $t_{2g}^3 d_{z^2}^1$.

TABLEAU XXI

	Ca_2MnO_4	$Ca_{1,70}Y_{0,30}MnO_4$	$Ca_{1,50}Pr_{0,50}MnO_4$	$Ca_{1,50}Nd_{0,50}MnO_4$
d ± 0,005 Å	1,834	1,870	1,898	1,899
		$Ca_{1,55}Sm_{0,45}MnO_4$	$Ca_{1,55}Eu_{0,45}MnO_4$	$Ca_{1,55}Gd_{0,45}MnO_4$
d ± 0,005 Å		1,897	1,895	1,892

Distance Mn-O dans le plan xOy

Mais comme nous le verrons par la suite, l'étude des propriétés électriques de la solution solide $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$ permet de conclure sans ambiguité en faveur de la configuration $t_{2g}^3 d_{x^2-y^2}^1$ (fig. 22).

IV - 3 - LES PHASES $CaLnFeO_4$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

IV - 3 - 1 - Préparation

Nous avons obtenu les phases $CaLnFeO_4$ en calcinant les mélanges stoechiométriques de $CaCO_3$, Fe_2O_3 et Ln_2O_3 (Pr_6O_{11} dans le cas du praséodyme) correspondant aux réactions :

$$2CaCO_3 + Ln_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2CaLnFeO_4 + 2\,CO_2\uparrow$$

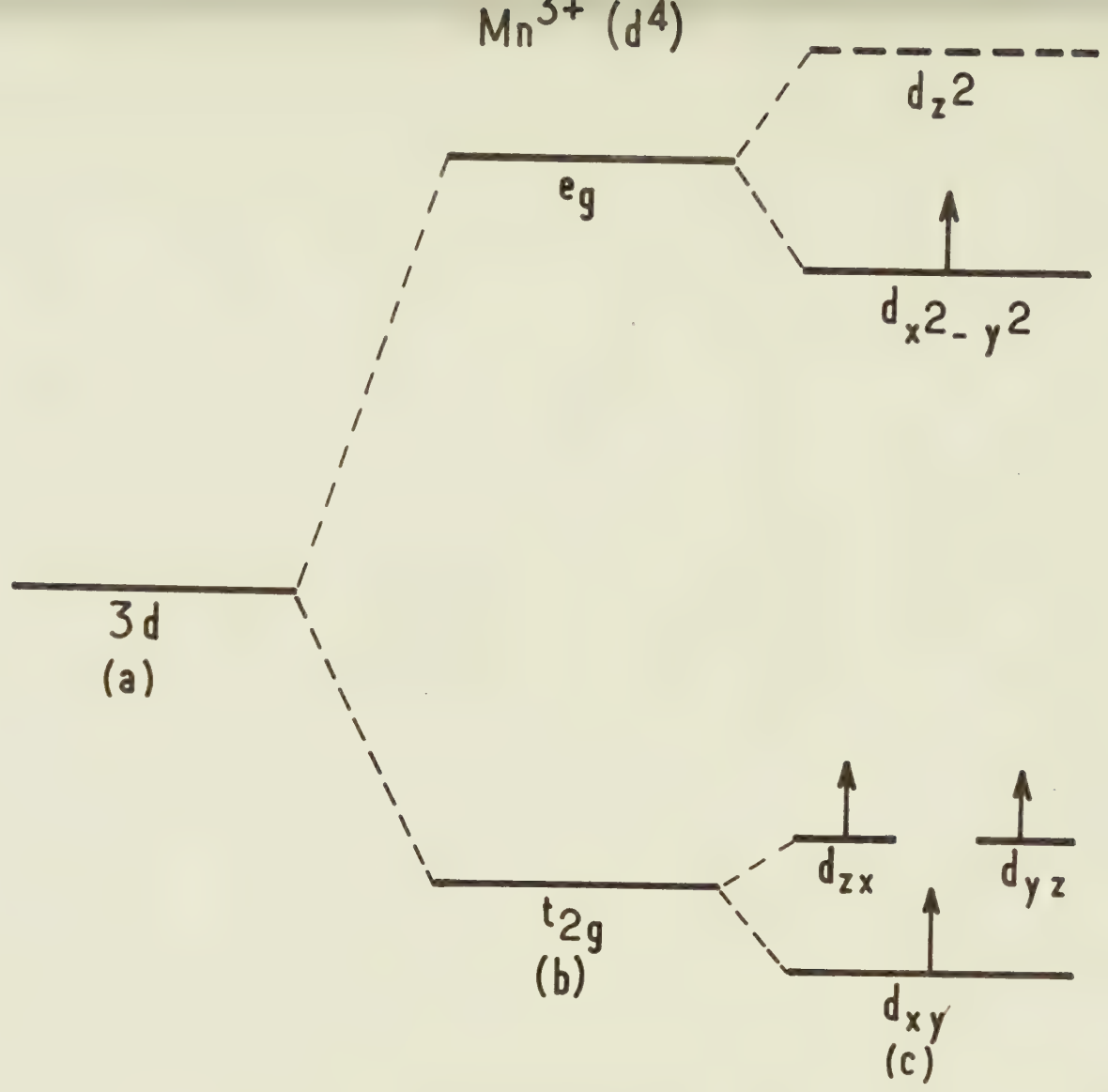
(Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd)

ou $$6CaCO_3 + Pr_6O_{11} + 3Fe_2O_3 \rightarrow 6CaPrFeO_4 + 6CO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Ces mélanges sont pastillés, puis calcinés à l'air dans un creuset de platine. Deux traitements thermiques de 4h à 1500°C, entrecoupés d'un broyage sont nécessaires pour que la réaction soit totale dans le cas du lanthane. Pour les autres terres rares, deux traitements thermiques de 15h à 1300°C sont suffisants pour que les réactions soient complètes. Tous les composés $CaLnFeO_4$ obtenus sont noirs.

IV - 3 - 2 - Etude radiocristallographique des phases $CaLnFeO_4$

Comme les phases $CaLnCrO_4$, les phases $CaLnFeO_4$ sont isotypes de $CaNdGaO_4$ β . Nous avons pu indexer leur diffractogramme dans le système orthorhombique avec les paramètres donnés au tableau XXII.



(a) ion libre (b) champ O_h (c) champ D_{4h}

Fig. 22

Eclatement d'une configuration électronique d^4 a spin fort donnant naissance à un effet Jahn - Teller

TABLEAU XXII

$CaLnFeO_4$	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
a ± 0,003 Å	5,472	5,476	5,488	5,473	5,486	5,472
b ± 0,003 Å	5,467	5,446	5,422	5,392	5,402	5,392
c ± 0,01 Å	12,30	12,15	12,08	12,01	11,99	11,98

Les densités observées et calculées pour z = 4 pour les phases $CaNdFeO_4$ et $CaGdFeO_4$ sont en bon accord :

	$d_{obs.}$ ± 0,04	$d_{calc.}$
$CaNdFeO_4$	5,60	5,62
$CaGdFeO_4$	5,94	5,96

Les dépouillements des spectres X des phases $CaLnFeO_4$ (tableaux LI à LVI en annexe) laissent apparaître les règles d'existence habituelles relatives aux plans(h k l):

$$h + k = 2n \qquad k + l = 2n \qquad l + h = 2n,$$

qui impliquent une maille à faces centrées.

Comme pour les phases $CaNdAlO_4$, $CaNdCrO_4$, et $Ca_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$, nous avons déterminé la distribution des cations dans les sites de coordinence 9. Le calcul a été effectué sur la phase $CaNdFeO_4$. Il permet de conclure, comme dans tous les autres cas, à une distribution statistique.

Nous avons porté, au tableau XXIII les intensités observées et calculées pour u = 0 et u = 1/2 relatives aux différents plans (h k l).

TABLEAU XXIII

$CaNdFeO_4$			
h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$ u = 1/2	$I_{calc.}$ u = 0
0 0 2	8	6	37
1 1 1	11	3	35
0 0 4	5	6	8
1 1 3	100	100	100
2 0 0	45	36	35
0 2 0	40	34	34
2 0 2	1	1	10
0 2 2	1	1	10
1 1 5	18	24	12
2 0 4	12	11	12
0 2 4	11	11	12
0 0 6	18	16	17
2 2 0	48	37	37
2 2 2	1	1	3
3 1 1	1	1	5
1 3 1	1	1	4
2 2 4	5	4	6
2 0 6	11	8	20
0 2 6	9	8	10
3 1 3	22	18	18
1 3 3	24	17	17
1 1 7	6	4	4
3 1 5	1	1	4
1 3 5	1	1	4
2 2 6	14	15	17

Le tableau XXIV donne les valeurs des paramètres des pseudomailles monocliniques des phases $CaLnFeO_4$. Nous pouvons remarquer que, comme pour les phases $CaLnCrO_4$, l'angle γ , qui caractérise

TABLEAU XXIV

$CaLnFeO_4$	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
(a=b) $\pm$ 0,003 Å	3,865	3,862	3,857	3,842	3,850	3,841
c $\pm$ 0,01 Å	12,30	12,15	12,08	12,01	11,99	11,98
γ	90°,03	90°,32	90°,70	90°,85	90°,88	90°,85

la distorsion de la pseudomaille, croît lorsque la taille de la terre rare impliquée diminue.

Aucune substitution tendant à faire apparaître le fer +IV n'a été envisagée dans le cadre de cette étude.

IV - 4 - CONCLUSIONS

Les phases $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) et $CaLnFeO_4$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) sont donc caractérisées par une distribution statistique des cations Ca^{2+} et Ln^{3+} dans les sites de coordinence 9.

Les distorsions orthorhombiques des familles de composés $CaLnCrO_4$ et $CaLnFeO_4$ sont d'autant plus importantes que la taille de l'ion terre rare concerné est plus petite. Cette conclusion recoupe les résultats précédemment obtenus pour les phases $CaLnGaO_4$ β (Ln = Pr, Nd, Sm, Tb, Dy).

Pour la famille de solutions solides $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$, la déformation disparaît au fur et à mesure de l'introduction d'ions Cr^{4+} dans le réseau qui se contracte : les phases limites $Ca_{1,50}Ln_{0,50}CrO_4$ sont toutes quadratiques, même pour les terres rares les plus petites étudiées.

Parallèlement le remplacement des ions Mn^{4+} par des ions Mn^{3+} plus gros dans les solutions solides $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ tend à favoriser la distorsion orthorhombique. Ce phénomène est d'autant plus sensible que la terre rare est plus petite.

CHAPITRE V

PROPRIETES MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES DE LA SOLUTION SOLIDE $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$

V - 1 - INTRODUCTION

Une étude magnétique des phases de type K_2NiF_4 peut se justifier par l'existence de couches bidimensionnelles de structure perovskite.

Il existe au sein d'un réseau K_2NiF_4 deux types de couplages magnétiques : des interactions intraplanaires, très fortes, entre cations situés à l'intérieur des couches et des interactions interplanaires entre couches perovskite successives.

On a observé dans K_2NiF_4 lui-même un comportement purement bidimensionnel dû au fait que les interactions entre couches semblent négligeables à côté des couplages intraplanaires (25). Mais le comportement de la phase oxygénée isostructurale Ca_2MnO_4 est différent : en-dessous de la température de Néel (115 K) l'ordre magnétique semble tridimensionnel, alors que pour $115K < T < 220$ K la susceptibilité magnétique caractérise un ordre bidimensionnel (26).

L'introduction d'ions Mn^{3+} au sein de Ca_2MnO_4 par la substitution couplée : $Ca^{2+} + Mn^{4+} = Ln^{3+} + Mn^{3+}$ nous a permis de mettre en évidence des solutions solides $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), dont l'intérêt pouvait être considérable en raison de la présence simultanée du manganèse +III et +IV. Nous avons porté notre effort sur la série $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$ à cause du caractère diamagnétique de l'ion Y^{3+}.

V - 2 - ETUDE MAGNETIQUE

V - 2 - 1 - Variation de l'aimantation en fonction du champ

La variation de l'aimantation en fonction du champ révèle à basse température l'apparation d'une composante ferromagnétique qui disparaît pour $0,25 < x < 0,30$. La figure 23 représente le faisceau de courbes obtenues pour $x = 0,05$. Le tableau XXV donne, pour quelques valeurs de x, l'aimantation à saturation à 4,2 K par ion-g Mn^{3+} et la température à laquelle la composante ferromagnétique s'annule. σ_{sat} atteint sa valeur maximale pour $x = 0,05$ environ.

TABLEAU XXV

x	σ_{sat} (μ_B)	$T_{(\sigma = 0)}$ K
0,05	4,0	120
0,10	2,3	120
0,25	1,4	100

V - 2 - 2 - Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température

Les courbes représentant la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sont portées aux figures 24, 25, 26 et 27 pour les compositions $x = 0,05$, $x = 0,10$, $x = 0,25$ et $x = 0,30$.

Aux basses températures le point d'ordre tridimensionnel mentionné pour Ca_2MnO_4 (26) est encore discernable pour $x = 0,05$ et $x = 0,10$. Il est situé à 130 K environ. En revanche pour $x = 0,25$ et

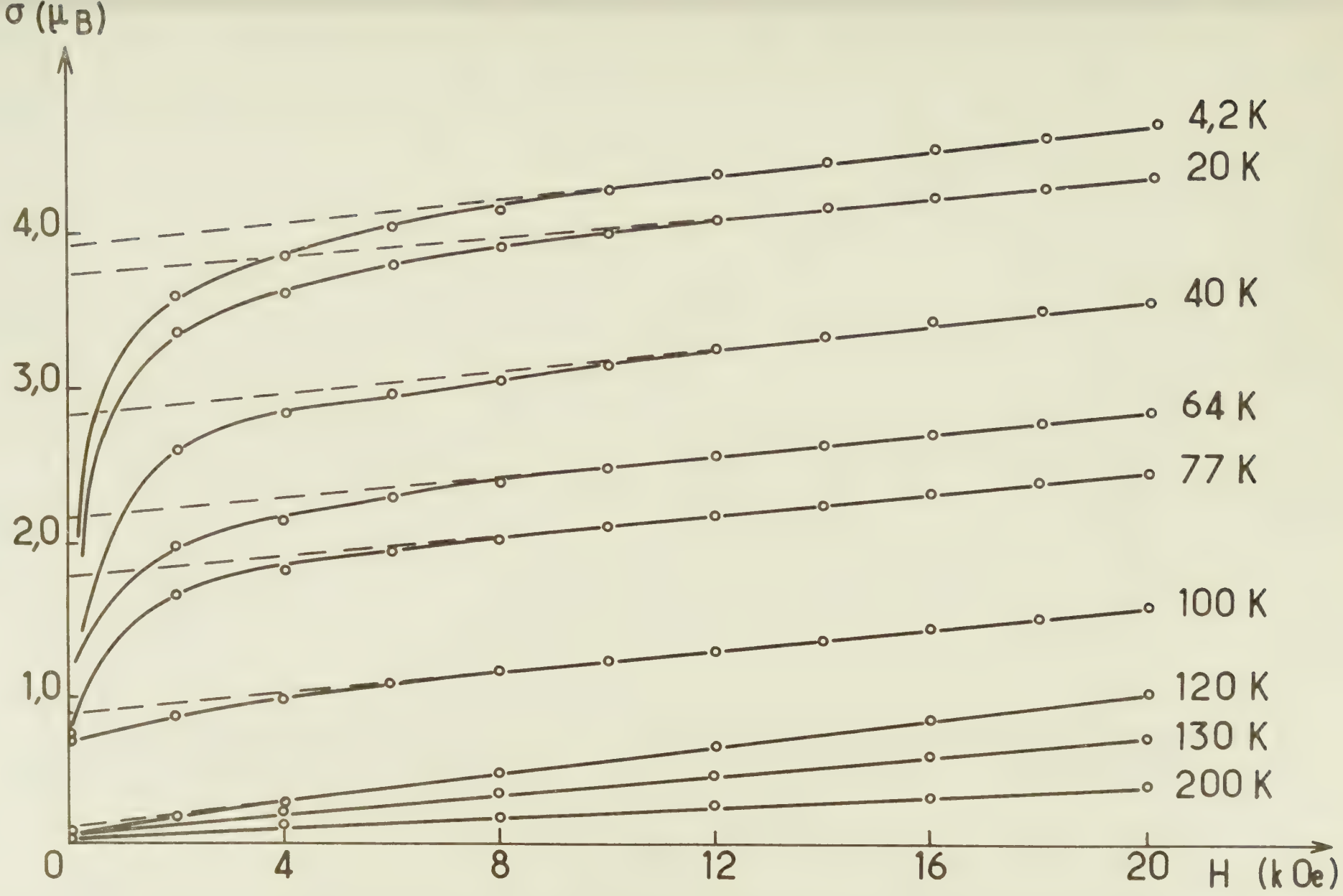


Fig. 23

Variation de l'aimantation avec le champ pour la phase $Ca_{1,95}\,Y_{0,05}\,MnO_4$

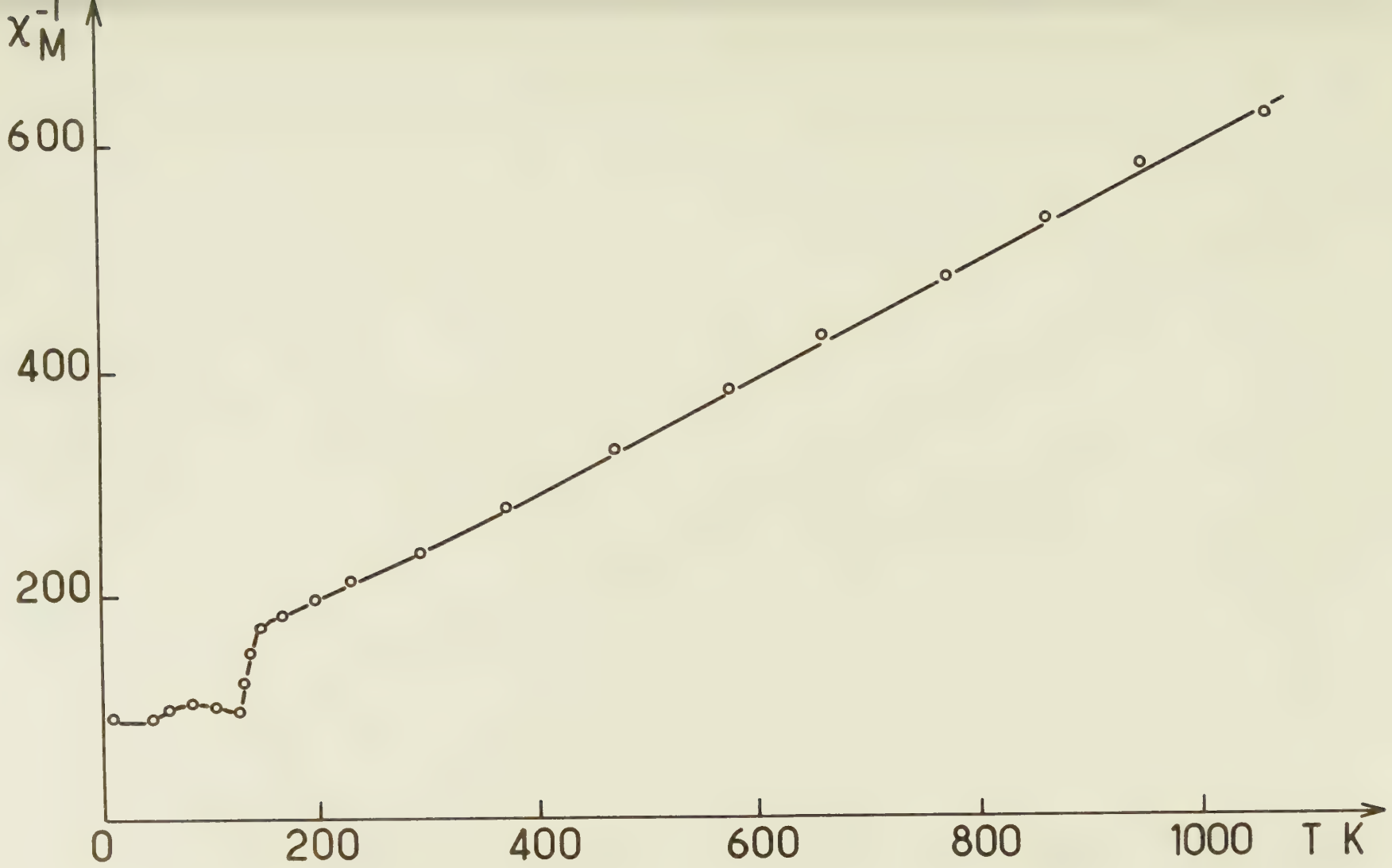


Fig. 24

Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température pour la phase $Ca_{1,95}Y_{0,05}MnO_4$

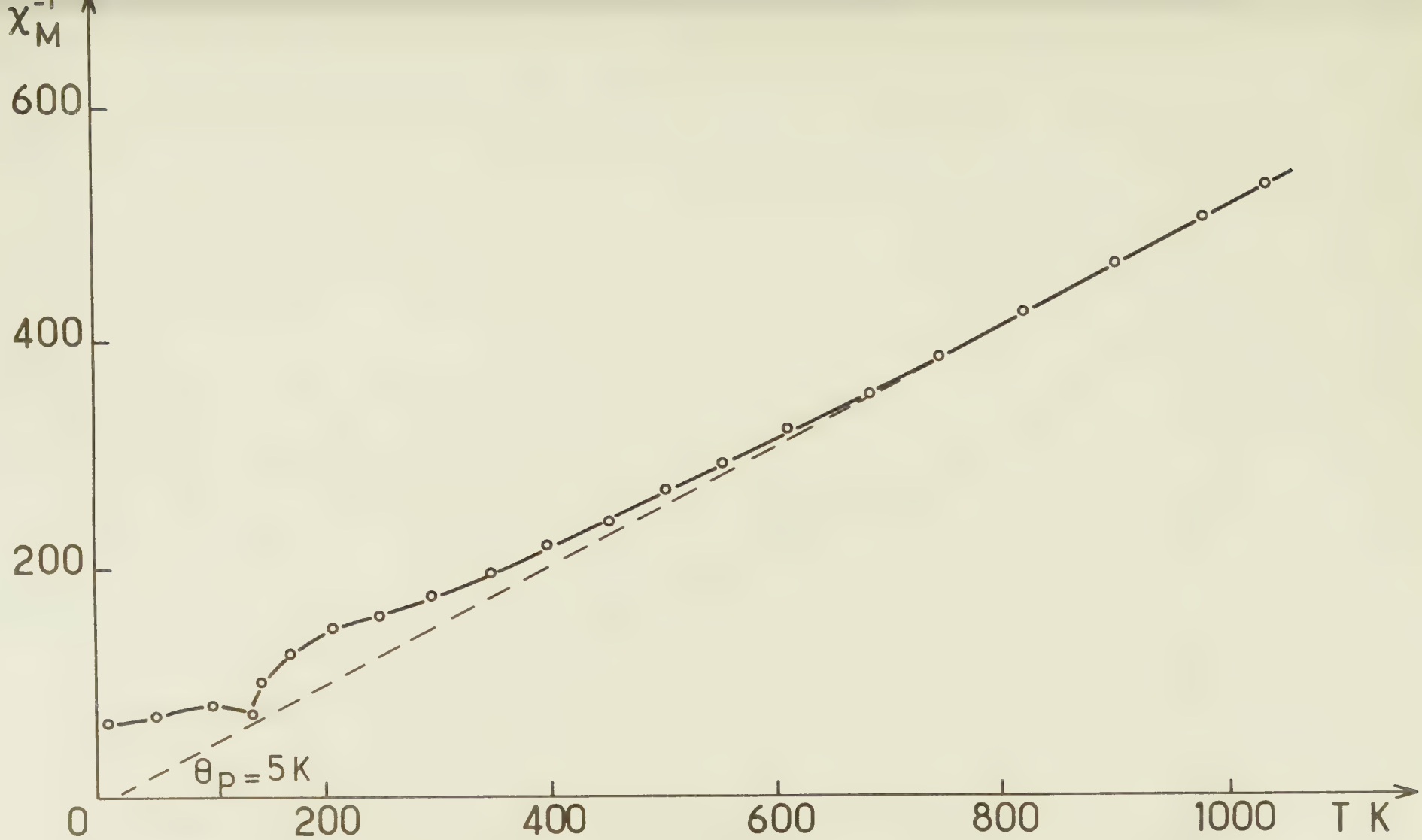


Fig. 25

Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température pour $Ca_{1,9}Y_{0,1}MnO_4$

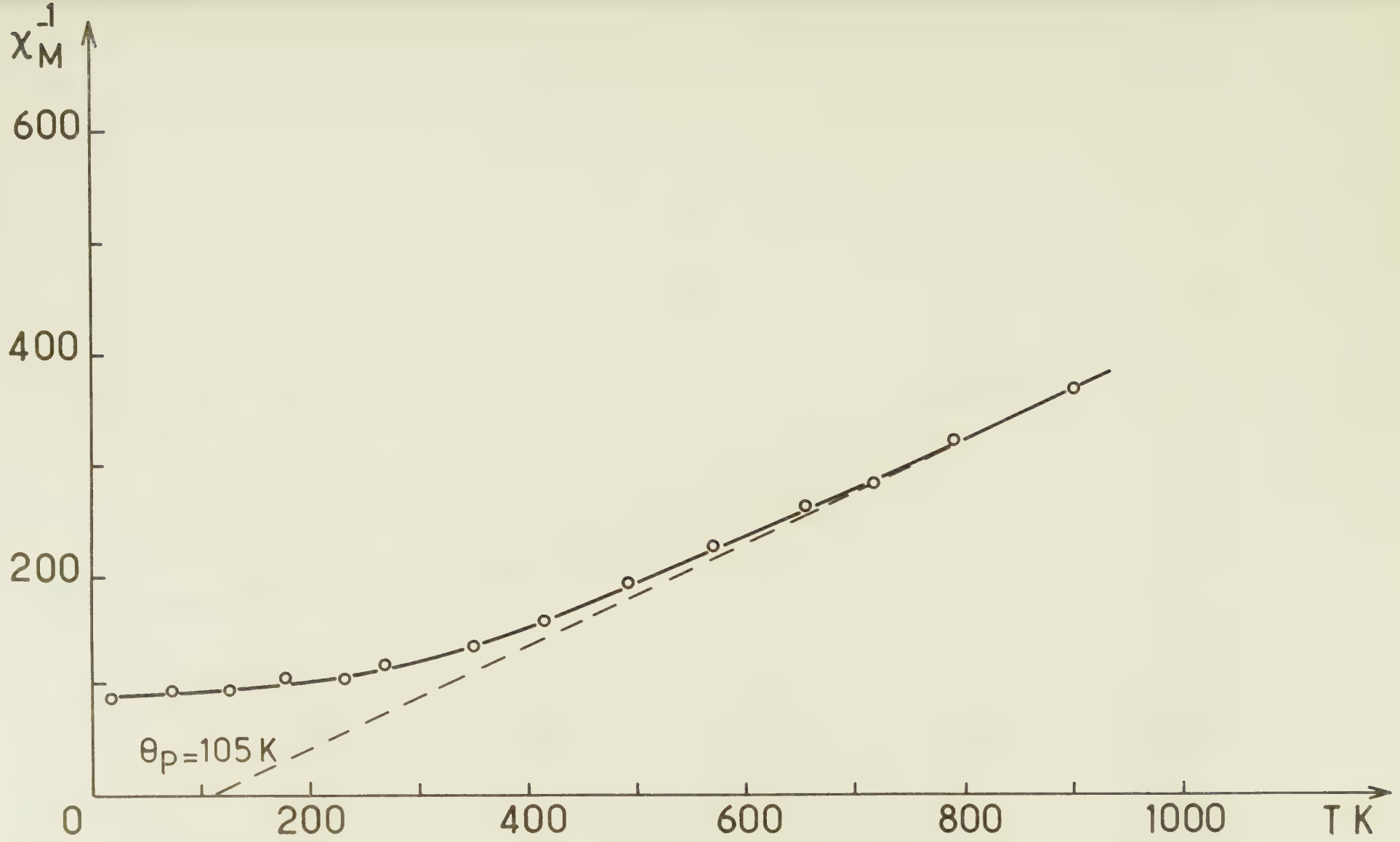


Fig. 26

Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température pour $Ca_{1,75}Y_{0,25}MnO_4$

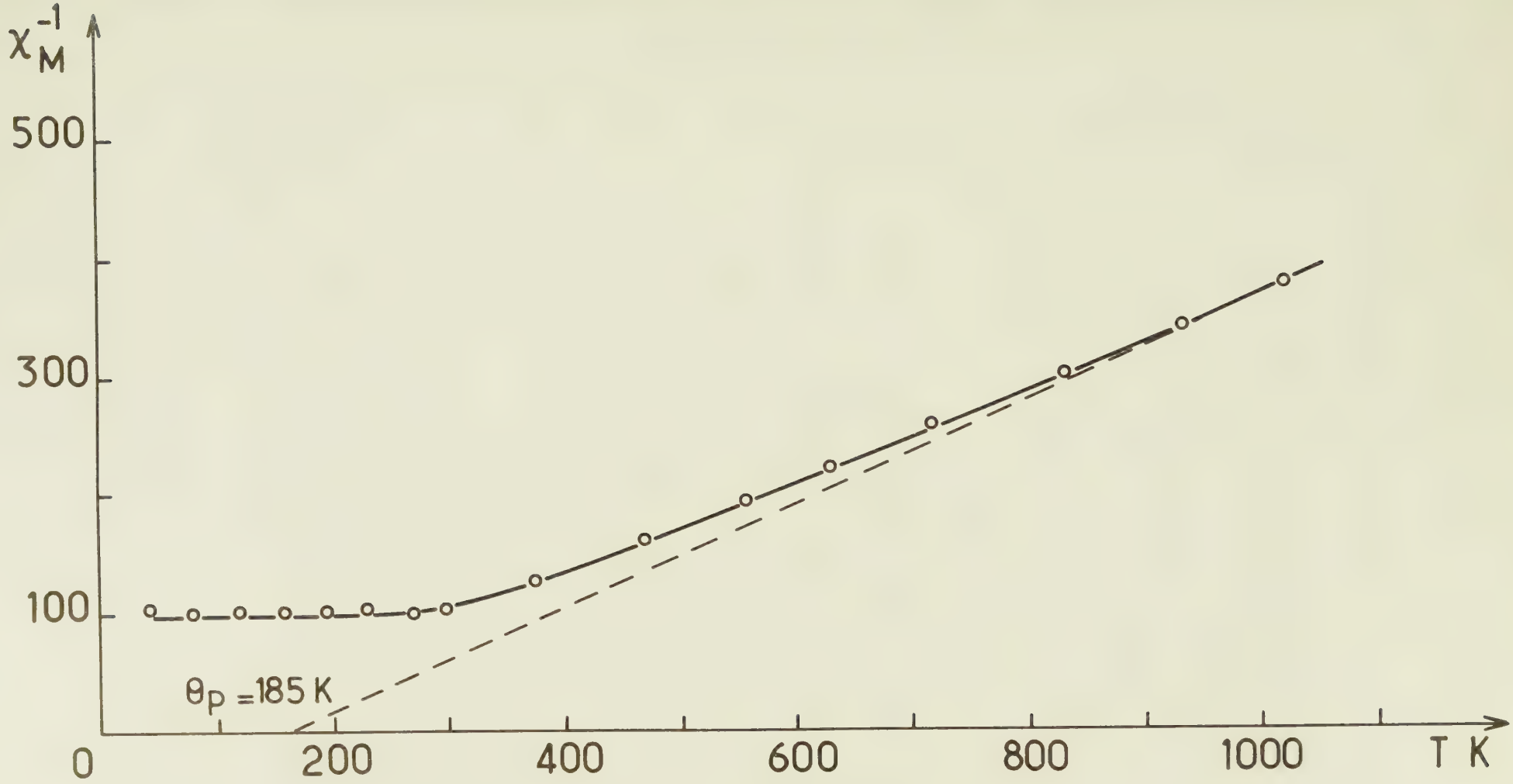


Fig. 27

Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température pour $Ca_{1,7}Y_{0,3}MnO_4$

x = 0,30 la susceptibilité varie peu avec la température entre 4,2 et 300K.

Au-dessus de 300 K la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique ne devient linéaire que très progressivement. Lorsque le régime est devenu du type Curie-Weiss, la température de Curie paramagnétique passe progressivement, pour x croissant, des valeurs négatives à des valeurs positives (tableau XXVI). Les constantes de Curie observées sont légèrement inférieures aux constantes de Curie calculées dans l'hypothèse de la seule contribution de spin.

TABLEAU XXVI

x	θ_p(K)	$C_{exp.}$	$C_{calc.}$
0,05	- 145	1,90	1,94
0,10	+ 5	1,94	1,98
0,25	+ 110	2,11	2,15
0,30	+ 185	2,11	2,21

V - 2 - 3 - Interprétation des propriétés magnétiques

La température de Curie paramagnétique rend compte des interactions magnétiques à courte distance. Lorsque le taux en Mn^{3+} croît, l'augmentation de θ_p en valeur algébrique met en évidence le passage d'interactions antiferromagnétiques à de fortes interactions ferromagnétiques.

Dans les couches perovskite du réseau les couplages ont lieu par superéchange à 180° par l'intermédiaire d'un oxygène soit entre

deux ions Mn^{4+} soit entre un ion Mn^{4+} et un ion Mn^{3+} soit encore entre deux ions Mn^{3+}. Le tableau XXVII établi à partir de la théorie de J. B. GOODENOUGH (29) fait le bilan des couplages possibles.

TABLEAU XXVII

		Mn^{4+} - Mn^{4+}	Mn^{3+} - Mn^{4+}	Mn^{3+} - Mn^{3+}
e_g-p σ -e_g	déloc.		F	F
	corrél.	AF	AF	AF
t_{2g}-p π -t_{2g}	déloc.	AF	AF	AF
	corrél.	AF	AF	AF

F = ferromagnétique AF : antiferromagnétique

Pour de très faibles valeurs de x on peut admettre que les ions Mn^{3+} sont suffisamment dilués dans la matrice pour qu'il n'apparaisse pas d'interactions Mn^{3+} - O - Mn^{3+}. Les interactions prépondérantes restent celles qui mettent en jeu les ions Mn^{4+}, elles sont antiferromagnétiques, les orbitales t_{2g} étant à demi-pleines. La forte prépondérance de ces interactions Mn^{4+} - O - Mn^{4+} explique que subsiste un point de Néel et que la température de Curie paramagnétique soit négative.

Les ions Mn^{3+} sont dilués. Les couplages les plus forts auxquels ils donnent naissance sont les couplages e_g-p σ -e_g par délocalisation, le recouvrement des orbitales étant supérieur à celui dû aux interactions t_{2g}-p π -t_{2g} et les couplages par corrélation étant plus faibles que ceux dûs à la délocalisation. Un ion Mn^{3+} est donc couplé ferromagnétiquement avec les quatre ions Mn^{4+} les plus proches et donne naissance à des "clusters" ferromagnétiques. Cette interprétation est conforme à la diminution du rapport c/a qui implique, comme nous l'avons

vu, que les électrons d supplémentaires introduits par les ions Mn^{3+} occupent des orbitales $d_{x^2-y^2}$. L'importance de l'aimantation à saturation maximale obtenue à 0K ($\sigma \simeq 4\mu_B$) se trouve ainsi expliquée.

Lorsque la valeur de x augmente la composante ferromagnétique diminue progressivement. Des "clusters" identiques aux précédents vont continuer à prendre naissance,de plus en plus nombreux (d'où le passage de θ_p d'une valeur négative à une valeur positive), mais une proportion croissante d'entre eux sera amenée à se coupler antiferromagnétiquement au sein de chaque couche par suite de la multiplication des ions Mn^{3+}. Les interactions $Mn^{3+} - (O-Mn^{4+}-O)_n - Mn^{3+}$ qui apparaissent doivent en effet être antiferromagnétiques du fait que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ de Mn^{3+} dont le rôle est prédominant dans l'orientation des moments des "clusters" sont à moitié occupées, les orbitales $d_{x^2-y^2}$ de Mn^{4+} qui ne jouent qu'un rôle d'intermédiaire étant vides.

La disparition de la température d'ordre tridimensionnel semble plus difficile à interpréter, d'autant que sa valeur est sensiblement constante tant qu'elle subsiste. G. OLLIVIER (26) a calculé pour Ca_2MnO_4 l'intégrale d'échange J' entre deux ions Mn^{4+} premiers voisins dans les plans (0 0 1) différents. Cette valeur J' serait dix fois plus faible environ que l'intégrale d'échange J couplant les premiers voisins au sein d'une même couche. Pour K_2NiF_4 M. E. LINES (27) a estimé que le rapport J'/J n'était que de 1/100 environ. La comparaison de ces deux valeurs révèle le rôle joué par les anions situés sur l'axe quaternaire aussi bien que des cations placés entre les couches. La complexité des arrangements magnétiques au sein de chaque couche peut certainement être incriminée également, elle entraine entre couches successives des interactions de nature opposée qui se font concurrence. Comme pour Ca_2MnO_4 le domaine de température où la susceptibilité varie peu témoigne probablement d'un comportement bidimensionnel.

V - 3 - ETUDE DU MECANISME DE CONDUCTIVITE

V - 3 - 1 - Résultats expérimentaux

Nous avons mesuré la conductivité des phases $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$ en fonction de la température sur des barreaux frittés de compacité égale à 85 % environ.

Pour Ca_2MnO_4 ($x = 0$) la conductivité est très faible et n'a pu être mesurée qu'au-dessus de 400 K. L'énergie d'activation déduite de la courbe $\log \sigma = f(\frac{1000}{T})$ est égale à 0,63 eV (fig. 28).

L'introduction d'ions Mn^{3+} dans Ca_2MnO_4 entraine une augmentation considérable de la conductivité et une diminution de l'énergie d'activation ΔE. La figure 29, qui représente les courbes $\log \sigma = f(\frac{1000}{T})$ pour $x = 0,05$; 0,10 ; 0,20 et 0,30 illustre cette évolution. L'examen de ces courbes mène à deux remarques que mettent en évidence les figures 30 et 31 qui donnent la variation de $\log \sigma$ et de ΔE en fonction de x à diverses températures.

1) A basse température la conductivité croît pour x faible, puis, après avoir atteint un maximum ($x = 0,07$ environ à 110 K), elle diminue régulièrement. En revanche à haute température la conductivité croît d'une manière continue dans tout le domaine d'existence de la solution solide. A la valeur précédente de x correspond cependant une diminution de pente (fig. 30).

2) A basse température la valeur de l'énergie d'activation diminue brutalement pour de très faibles valeurs de x, puis augmente régulièrement lorsque x croît. A haute température on observe la même diminution, mais au-delà d'une certaine valeur de x ΔE reste sensiblement constant (fig. 31).

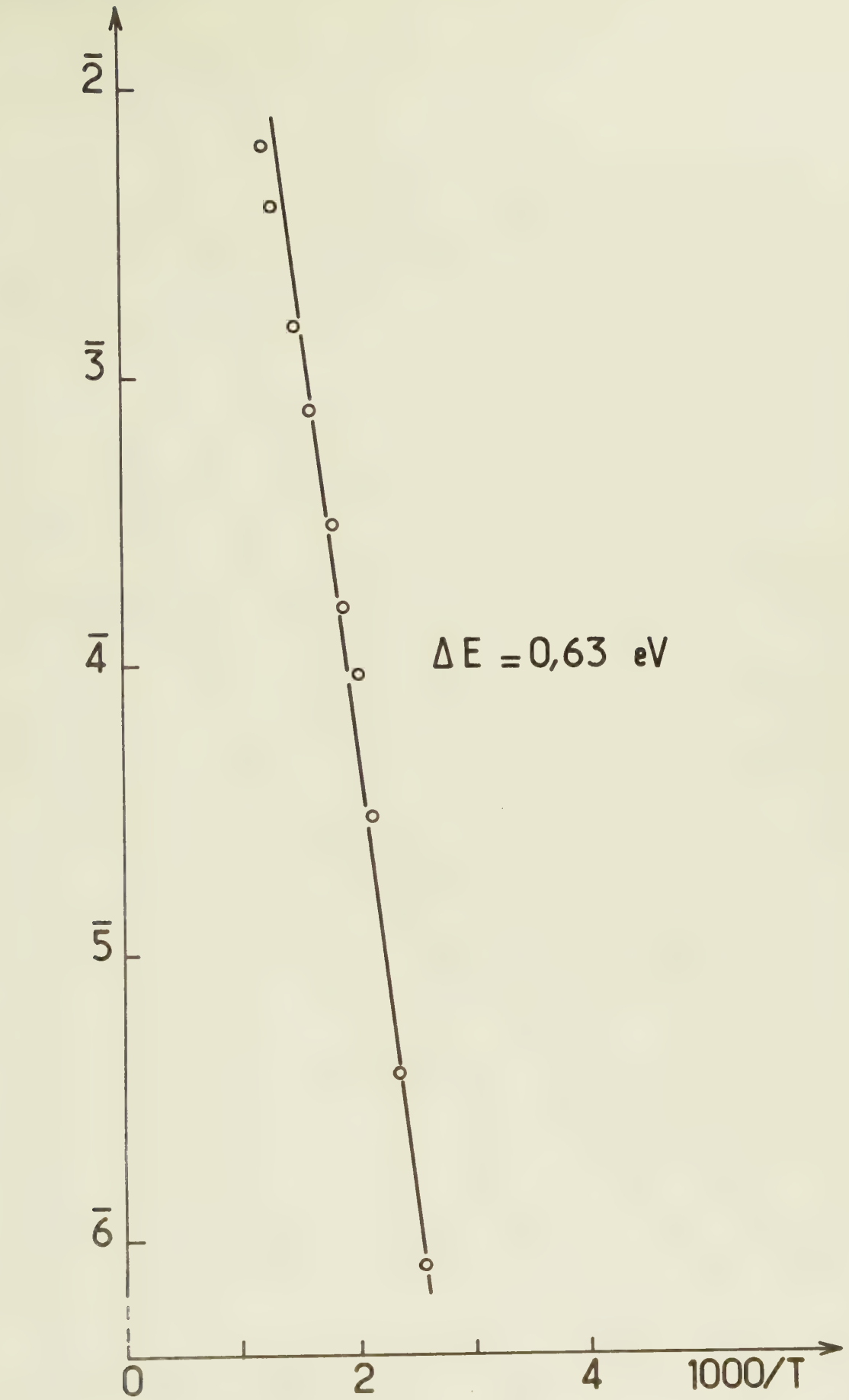


Fig. 28

Variation du logarithme de la conductivité de Ca_2MnO_4 avec la température

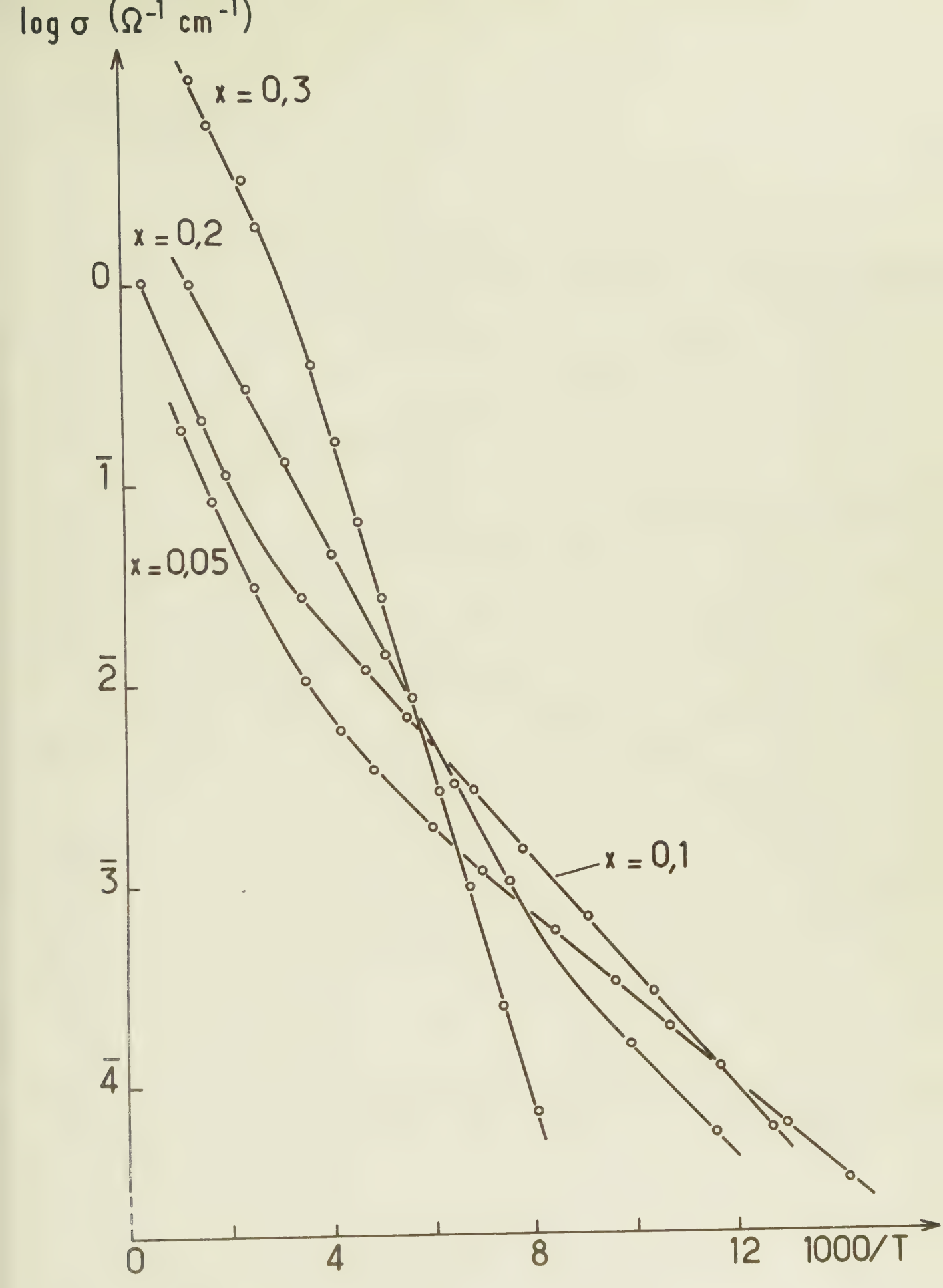


Fig. 29

Variation du logarithme de la conductivité des phases $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$ avec la température

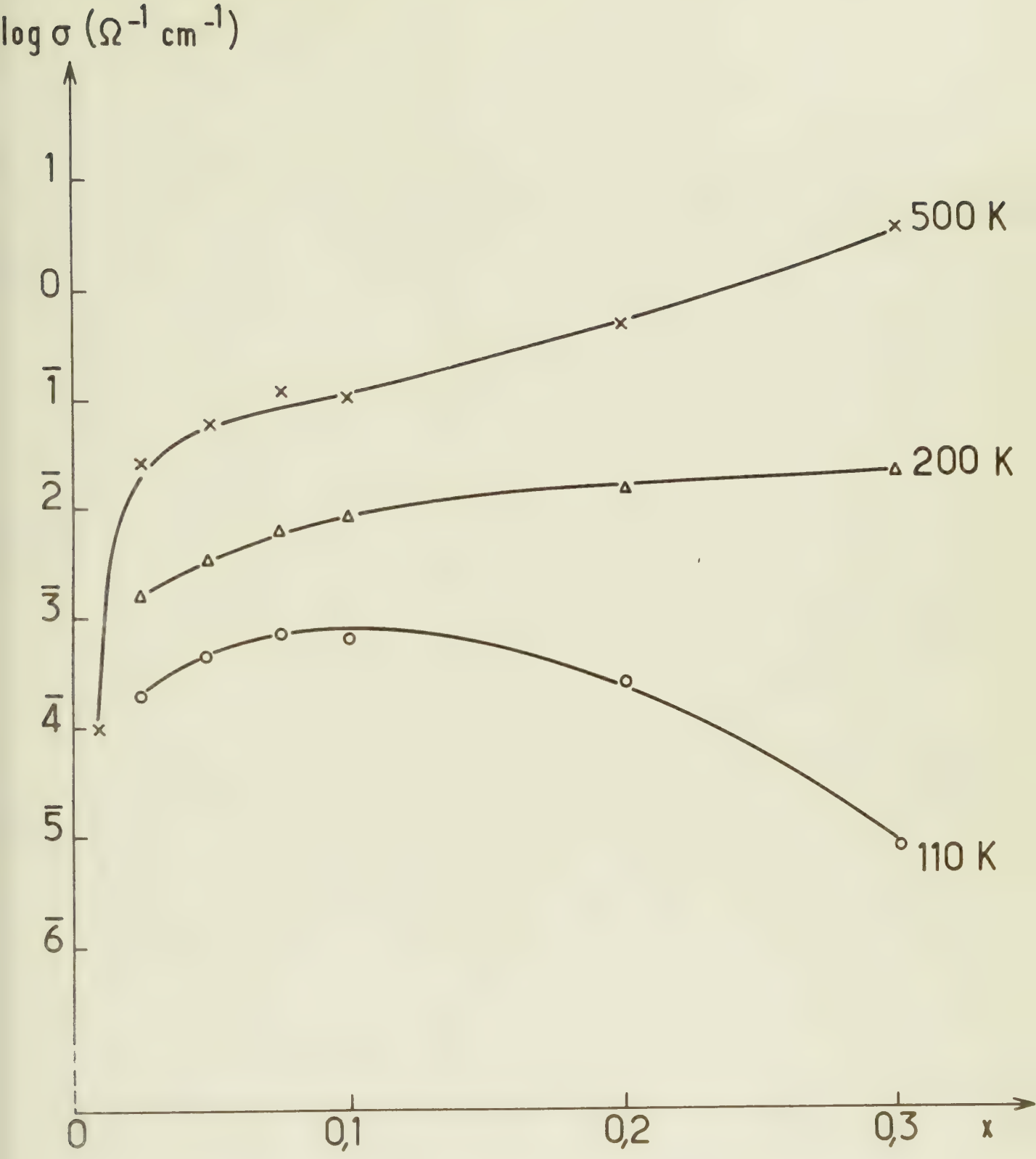


Fig. 30

Variation en fonction de x du logarithme de la conductivité pour $Ca_{2-x}Y_x MnO_4$ à diverses températures

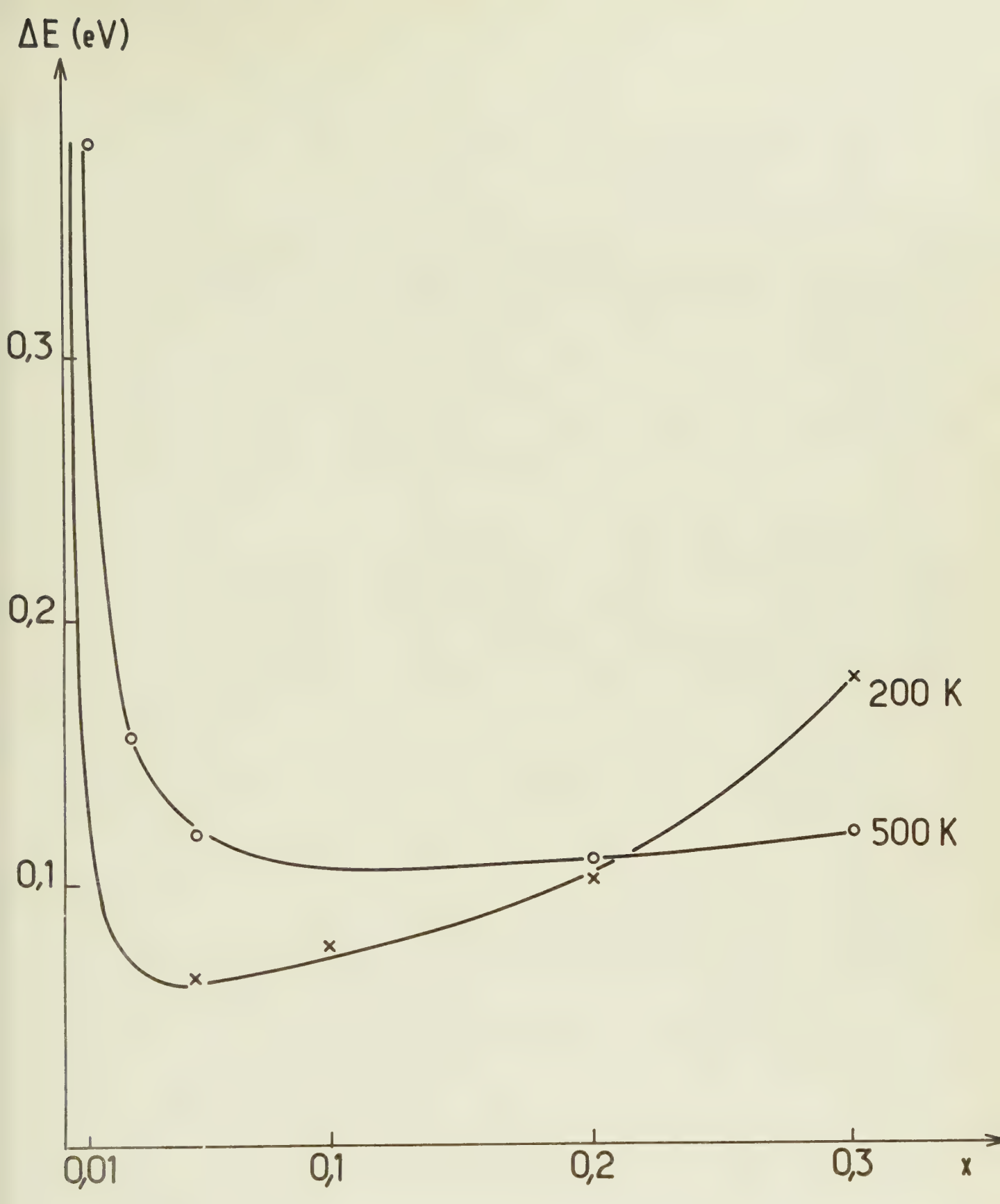


Fig. 31

Variation de l'énergie d'activation de $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$ en fonction de x à 200 et 500 K

V - 3 - 2 - Interprétation des propriétés électriques

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, la distorsion de Jahn-Teller qui résulte de l'apparition des ions Mn^{3+} est liée à l'introduction des électrons d supplémentaires dans les orbitales $d_{x^2-y^2}$. De ce fait seul un mécanisme de "hopping" au sein des couches perovskite peut être envisagé pour expliquer le caractère semi-conducteur des divers termes de la solution solide $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$. Le transfert des porteurs de type n s'effectue entre ions Mn^{3+} et Mn^{4+} appartenant à un même plan (0 0 1) par un mécanisme de type e_g-p σ -e_g.

R. R. HEIKES et W. D. JOHNSTON ont montré que dans un mécanisme de "hopping" la conductivité électrique σ, due à la migration des porteurs, suivait une loi de variation en fonction de la température de la forme $\sigma = \sigma_o e^{-\Delta E/kT}$ où ΔE représente l'énergie d'activation par sauts, k la constante de Boltzmann et T la température (28).

La conductivité est également liée au nombre de porteurs n par la relation $\sigma = n e \mu$, où e représente la charge de l'électron et μ sa mobilité.

Pour x donné n est constant avec la température de sorte que la probabilité de sauts électroniques p d'un site occupé à un site vacant correspond à la relation :

$$p = \nu_o e^{-\Delta E/kT}$$

ν_o étant la fréquence des sauts.

Deux types de phénomènes semblent pouvoir être mis en évidence :

1) L'instauration du "hopping" par introduction d'ions Mn^{3+} provoque une diminution brutale de l'énergie d'activation. Lorsque x de-

vient plus grand ΔE augmente à nouveau à basse température, vraisemblablement par suite de l'accroissement des distances Mn-O au sein des couches qui diminue la probabilité des sauts.

Le phénomène est moins sensible à haute température où il est sans doute compensé par l'accroissement de la fréquence de vibration du réseau. Celui-ci tend à devenir prépondérant lorsque x est suffisamment important.

2) Le nombre de porteurs croît proportionnellement à x, puisque comme l'indiquent les mesures magnétiques, la probabilité pour que deux ions Mn^{3+} soient proches voisins est très faible. Cet accroissement explique que la conductivité à 200 et à 500 K augmente avec x malgré l'augmentation ou la constance de ΔE.

V - 4 - CONCLUSION

Les mesures effectuées sur la solution solide $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$ ont permis de proposer un modèle qui est caractérisé, sur le plan magnétique, par l'apparition de "clusters" ferromagnétiques entre lesquels s'établissent progressivement des interactions antiferromagnétiques bidimensionnelles et sur le plan électrique, par un mécanisme de conduction par sauts. Ce modèle n'est qu'une première réponse aux questions soulevées. La détermination par diffraction des neutrons des structures magnétiques pour les compositions les plus riches en ions Mn^{3+} devrait permettre de préciser le schéma proposé.

CONCLUSIONS GENERALES

Deux types d'enseignements sont à retenir de l'ensemble de nos résultats, le premier de nature structurale, le second est relatif aux propriétés magnétiques et électriques.

Sur le plan radiocristallographique la préparation des phases $CaLnAlO_4$ (Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) posait le problème de la répartition des cations Ca^{2+} et Ln^{3+} dans les sites de coordinence 9. Nous avons montré que, quelle que soit la taille de l'ion terre rare impliqué, la distribution était statistique, ce résultat se retrouvant pour toutes les phases décrites dans la suite de notre étude.

Sur le plan structural la question était de savoir quelle pouvait être l'origine de la distorsion orthorhombique du réseau K_2NiF_4.

Ainsi qu'en témoigne l'évolution structurale des phases $CaLnGaO_4$ β , $CaLnCrO_4$ et $CaLnFeO_4$, cette déformation semble être provoquée par la modification progressive de l'environnement oxygéné de l'ion terre rare lorsque la taille de celui-ci diminue. Elle est entravée par un accroissement de pression, celui-ci favorisant l'accroissement de la coordinence.

Pour la série de solutions solides $Ca_{1+x}Ln_{1-x}CrO_4$, l'introduction d'ions Cr^{4+}, grâce à la substitution couplée :

$$Ln^{3+} + Cr^{3+} = Ca^{2+} + Cr^{4+}$$

entraîne une disparition progressive de la distorsion, quelle que soit la terre rare concernée. Il en résulte que les phases les plus riches en chrome tétravalent de composition limite $Ca_{1,50}Ln_{0,50}CrO_4$ sont toutes quadratiques.

En revanche dans les phases $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ la substitution :

$$Ca^{2+} + Mn^{4+} = Ln^{3+} + Mn^{3+}$$

tend à favoriser la distorsion. Celle-ci apparaît d'autant plus aisément que la terre rare devient plus petite.

La déformation orthorhombique peut donc résulter soit de la contraction de la terre rare soit de l'accroissement de volume de l'élément de transition considéré.

La nature de l'effet Jahn-Teller dû aux ions Cr^{4+} et Mn^{3+} a été précisée : dans le premier cas il en résulte une élongation des octaèdres oxygénés selon l'axe c, dans le second un applatissement.

Nous avons étudié de manière approfondie les propriétés magnétiques et électriques de la phase $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$ ($0 < x \leqslant 0,30$). Ce choix s'imposait en raison de la possibilité d'interactions ferromagnétiques bidimensionnelles entre ions Mn^{3+} et Mn^{4+} et du caractère diamagnétique de l'ion Y^{3+}.

De fait les propriétés magnétiques sont fortement influencées par le taux en ions Mn^{3+} présents dans la maille cristalline.

A basse température, pour des valeurs croissantes de x, l'ordre magnétique tridimensionnel devient bidimensionnel. Parallèlement, l'apparition d'une aimantation spontanée et l'augmentation en valeur algébrique de la température de Curie paramagnétique fait ressortir le caractère ferromagnétique des couplages à 180° par superéchange $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$, qui donne naissance à de véritables clusters à couplages positifs, résultat conforme à la théorie de GOODENOUGH. Entre ces

clusters tendent à s'établir au sein des couches des interactions antiferromagnétiques.

Les mesures de conductivité ont été interprétées à partir d'un mécanisme de conduction par sauts, mécanisme compatible avec la localisation électronique mise en évidence par les mesures magnétiques. Nous pouvons noter que les variations des énergies d'activation, liées à l'augmentation de la température, semblent associées à la disparition de l'ordre magnétique.

Ce travail est le début d'un programme de recherche centré sur les composés de structure K_2NiF_4. Les propriétés physiques des phases que nous avons décrites, tant sur le plan structural que sur le plan magnétique et électrique ne sont pas sans rappeler celles des perovskites oxygénées étudiées au cours des dernières années, leur étude s'annonce d'autant plus féconde qu'elles introduisent le concept de dimensionnalité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. BALZ et K. PLEITH, Z. Electrochem., 59, 545 (1955).

(2) D. BABEL in "Structural Bonding" 63, 35, Springer Verlag, Berlin (1967).

(3) A. TRESSAUD, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Université de Bordeaux I (1969).

(4) H. T. WITTEVEEN, Thèse, Université de Leyde (1973).

(5) G. BLASSE, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2683 (1965).

(6) A. RABENAU et P. ECKERLIN, Z. anorg. allg. Chem., 303, 103 (1960).

(7) J. M. LONGO et P. M. RACCAH, J. Sol. State Chem., 6, 526 (1973).

(8) J. C. JOUBERT, A. COLLOMB, D. ELMALEH, G. LE FLEM, A. DAOUDI et G. OLLIVIER, J. Sol. State Chem., 2, 343 (1970).

(9) P. GANGULY et C. N. R. RAO, Mat . Res. Bull., 8, 405 (1973).

(10) E. W. GORTER et K. G. SRIVATSAVA, J. Appl. Phys., 34, 1253 (1963).

(11) M. POUCHARD, Thèse de Doctorat ès-Sciences Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux (1967).

(12) S. FONER, Rev. of Scient. Inst., 30, 548 (1959).

(13) J. M. DANCE, Thèse de 3° cycle, Université de Bordeaux I (1973).

(14) A. CASALOT, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux (1968).

(15) J. LAPLUME, L'onde électrique, 334, 71 (1955).

(16) A. DURIF et F. FORRAT, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 81, 107 (1958).

(17) N.A. TOROPOV, A.A. ISMATOV et V.A. KOLECOVA, Dokl. Akad. Nauk. U.R.S.S., 5, 1126 (1968).

(18) G. LE FLEM, I. BONDAR et Y.P. OUDALOV, Épitöanyag (Budapest), 5 - 23, 182 (1971).

(19) S.N. RUDDLESDEN et P. POPPER, Acta Cryst., 10, 538 (1957).

(20) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Brevet C.N.R.S. n° 72118.

(21) A. RABENAU et P. ECKERLIN, Acta Cryst., 11, 304 (1958).

(22) B. WILLER et M. DAIRE, C.R. Acad. Sc., 267, 1482 (1968).

(23) A.F. REID et A.E. RINGWOOD, J. Sol. State Chem., 1, 557 (1970).

(24) D. OELKRUG, Z. Physik. Chem., 56, 325 (1967).

(25) R.J. BIRGENAU, J. SKALYO et G. SHIRANE, J. Appl. Phys. 41, 1303 (1970).

(26) G. OLLIVIER, Thèse de Doctorat ès-Sciences Université Scientifique et Médicale, Grenoble (1973).

(27) M.E. LINES, Phys. Rev., 164, 736 (1967).

(28) R. R. HEIKES et W. D. JOHNSTON, J. Chem. Phys. 26, 582 (1957).

(29) J. B. GOODENOUGH, Magnetism and the Chemical bond, Interscience (1963).

:-:-:-:-:-:-:-:

ANNEXE

Dépouillement et indexation des diverses phases étudiées

TABLEAU I

$CaLaAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,560	3,561	36
0 0 4	3,083	3,083	25
1 0 3	2,754	2,756	100
1 1 0	2,626	2,627	68
1 1 2	2,416	2,417	13
0 0 6	2,056	2,056	31
1 0 5		2,055	
1 1 4	1,997	1,999	52
2 0 0	1,858	1,858	40
1 2 1	1,647	1,647	6
1 1 6	1,619	1,619	12
1 0 7	1,591	1,592	20
2 0 4		1,591	
0 0 8	1,541	1,541	27
1 2 3		1,540	
2 0 6	1,3779	1,3783	14
1 2 5		1,3782	
1 1 8	1,3300	1,3296	4
2 2 0	1,3135	1,3138	7

TABLEAU II

$CaPrAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,536	3,536	40
0 0 4	3,047	3,050	28
1 0 3	2,733	2,734	100
1 1 0	2,613	2,612	76
1 1 2	2,399	2,400	14
1 0 5	2,034	2,036	36
0 0 6		2,033	
1 1 4	1,983	1,983	53
2 0 0	1,847	1,847	40
1 2 1	1,636	1,637	7
1 1 6	1,604	1,604	12
2 0 4	1,579	1,579	11
1 0 7	1,576	1,576	13
1 2 3	1,530	1,530	20
0 0 8	1,527	1,525	8
2 0 6	1,3668	1,3671	18
1 2 5		1,3668	
1 1 8	1,3167	1,3169	4
2 2 0	1,3063	1,3059	8

TABLEAU III

$CaNdAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,528	3,529	39
0 0 4	3,037	3,037	20
1 0 3	2,728	2,727	100
1 1 0	2,608	2,608	76
1 1 2	2,396	2,396	13
1 0 5	2,030	1,029	1
0 0 6	2,025	2,025	23
1 1 4	1,979	1,979	45
2 0 0	1,844	1,844	44
1 2 1	1,634	1,634	8
1 1 6	1,599	1,599	14
2 0 4	1,576	1,576	10
1 0 7	1,570	1,570	11
1 2 3	1,528	1,527	28
0 0 8	1,520	1,519	2
1 2 5	1,3636	1,3646	13
2 0 6		1,3634	
1 1 8	1,3120	1,3124	3
2 2 0	1,3038	1,3039	8

TABLEAU IV

$CaSmAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,517	3,516	35
0 0 4	3,017	3,017	20
1 0 3	2,715	2,713	100
1 1 0	2,600	2,599	75
1 1 2	2,387	2,387	11
1 0 5	2,016	2,017	1
0 0 6	2,010	2,011	25
1 1 4	1,965	1,967	50
2 0 0	1,838	1,838	35
1 2 1	1,628	1,628	8
1 1 6	1,590	1,590	12
2 0 4	1,569	1,569	10
1 0 7	1,560	1,560	14
1 2 3	1,521	1,521	30
0 0 8	1,508	1,508	4
1 2 5	1,3575	1,3586	12
2 0 6		1,3567	
1 1 8	1,3035	1,3047	2
2 2 0	1,2988	1,2994	12

TABLEAU V

$CaEuAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,508	3,506	38
0 0 4	3,008	3,007	20
1 0 3	2,707	2,706	100
1 1 0	2,593	2,592	80
1 1 2	2,381	2,380	10
1 0 5	2,009	2,010	15
0 0 6	2,004	2,005	20
1 1 4	1,963	1,963	50
2 0 0	1,833	1,833	35
1 2 1	1,624	1,624	7
1 1 6	1,585	1,585	10
2 0 4	1,565	1,565	8
1 0 7	1,556	1,556	10
1 2 3	1,517	1,517	25
0 0 8	1,503	1,503	3
1 2 5	1,3530	1,3547	15
2 0 6		1,3528	
1 1 8	1,3003	1,3007	4
2 2 0	1,2961	1,2960	8

TABLEAU VI

$CaGdAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,503	3,503	40
0 0 4	3,003	3,003	20
1 0 3	2,702	2,702	100
1 1 0	2,590	2,590	80
1 1 2	2,378	2,378	12
1 0 5	2,008	2,009	15
0 0 6	2,002	2,002	25
1 1 4	1,961	1,961	50
2 0 0	1,831	1,831	40
1 2 1	1,622	1,623	12
1 1 6	1,584	1,584	12
2 0 4	1,564	1,564	8
1 0 7	1,552	1,553	12
1 2 3	1,516	1,516	30
0 0 8	1,501	1,501	3
1 2 5	1,3515	1,3534	15
2 0 6		1,3513	
1 1 8	1,2986	1,2990	4
2 2 0	1,2943	1,2949	9

$CaTbAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,495	3,496	38
0 0 4	2,991	2,991	21
1 0 3	2,694	2,695	100
1 1 0	2,585	2,585	81
1 1 2	2,374	2,373	12
1 0 5	2,001	2,002	15
0 0 6	1,994	1,994	22
1 1 4	1,957	1,956	48
2 0 0	1,827	1,827	36
1 2 1	1,620	1,620	8
1 1 6	1,579	1,579	12
2 0 4	1,560	1,560	9
1 0 7	1,546	1,547	11
1 2 3	1,513	1,513	26
0 0 8	1,4945	1,4952	5
1 2 5	1,3480	1,3499	18
2 0 6		1,3475	
1 1 8	1,2930	1,2945	11
2 2 0		1,2924	

$CaDyAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,490	3,489	40
0 0 4	2,979	2,979	22
1 0 3	2,687	2,687	100
1 1 0	2,580	2,580	80
1 1 2	2,368	2,368	11
1 0 5	1,994	1,994	15
0 0 6	1,986	1,986	20
1 1 4	1,950	1,950	47
2 0 0	1,825	1,825	35
1 2 1	1,617	1,617	7
1 1 6	1,574	1,574	12
2 0 4	1,556	1,556	9
1 0 7	1,542	1,542	10
1 2 3	1,510	1,510	27
0 0 8	1,4887	1,4894	4
1 2 5	1,3445	1,3465	17
2 0 6		1,3436	
2 2 0	1,2897	1,2902	12
1 1 8		1,2900	

TABLEAU IX

$CaHoAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,487	3,487	34
0 0 4	2,973	2,973	19
1 0 3	2,684	2,684	100
1 1 0	2,578	2,579	81
1 1 2	2,365	2,366	12
1 0 5	1,992	1,992	20
0 0 6	1,981	1,982	27
1 1 4	1,948	1,948	48
2 0 0	1,824	1,824	40
1 2 1	1,616	1,616	7
1 1 6	1,571	1,571	12
2 0 4	1,555	1,554	8
1 0 7	1,540	1,538	10
1 2 3	1,508	1,508	24
0 0 8	1,4870	1,4858	2
1 2 5	1,3426	1,3419	16
2 0 6		1,3416	
2 2 0	1,2885	1,2895	12
1 1 8		1,2879	

TABLEAU X

$CaErAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,482	3,481	40
0 0 4	2,961	2,962	22
1 0 3	2,678	2,678	100
1 1 0	2,576	2,577	80
1 1 2	2,362	2,363	12
1 0 5	1,979	1,980	15
0 0 6	1,974	1,975	19
1 1 4	1,943	1,943	47
2 0 0	1,821	1,822	38
1 2 1	1,615	1,616	5
1 1 6	1,566	1,566	12
2 0 4	1,551	1,552	10
1 0 7	1,535	1,535	10
1 2 3	1,506	1,507	24
0 0 8	1,4810	1,4812	2
1 2 5	1,3424	1,3420	5
2 0 6	1,3388	1,3394	8
2 2 0	1,2879	1,2892	10
1 1 8		1,2840	

TABLEAU XI

$CaTmAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,483	3,483	44
0 0 4	2,960	2,960	24
1 0 3	2,675	2,676	100
1 1 0	2,576	2,577	77
1 1 2	2,364	2,364	10
1 0 5	1,981	1,981	14
0 0 6	1,971	1,972	17
1 1 4	1,945	1,944	46
2 0 0	1,822	1,822	35
1 2 1	1,614	1,614	6
1 1 6	1,564	1,565	11
2 0 4	1,552	1,552	9
1 0 7	1,531	1,530	10
1 2 3	1,506	1,505	24
0 0 8	1,4805	1,4800	3
1 2 5	1,3412	1,3430	14
2 0 6		1,3390	
2 2 0	1,2855	1,2892	9
1 1 8		1,2840	

TABLEAU XII

$CaYbAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,483	3,484	44
0 0 4	2,954	2,955	24
1 0 3	2,676	2,676	100
1 1 0	2,577	2,578	70
1 1 2	2,363	2,363	13
1 0 5	1,984	1,983	16
0 0 6	1,971	1,970	18
1 1 4	1,943	1,943	45
2 0 0	1,823	1,823	40
1 2 1	1,615	1,615	6
1 1 6	1,565	1,566	13
2 0 4	1,552	1,552	9
1 0 7	1,532	1,532	10
1 2 3	1,505	1,506	26
0 0 8	1,4768	1,4775	3
1 2 5	1,3401	1,3422	14
2 0 6		1,3380	
2 2 0	1,2872	1,2888	5
1 1 8	1,2811	1,2818	6

TABLEAU XIII

$CaLuAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	3,482	3,483	44
0 0 4	2,950	2,950	25
1 0 3	2,674	2,674	100
1 1 0	2,576	2,578	79
1 1 2	2,361	2,362	10
1 0 5	1,981	1,981	14
0 0 6	1,966	1,967	18
1 1 4	1,940	1,941	46
2 0 0	1,823	1,823	36
1 2 1	1,615	1,615	6
1 1 6	1,564	1,564	11
2 0 4	1,550	1,551	9
1 0 7	1,529	1,530	10
1 2 3	1,506	1,506	22
0 0 8	1,4750	1,4751	3
1 2 5	1,3400	1,3414	15
2 0 6		1,3389	
2 2 0	1,2845	1,2889	9
1 1 8		1,2802	

TABLEAU XIV

$CaYAlO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,95	5,94	5
1 0 1	3,487	3,487	26
0 0 4	2,972	2,972	15
1 0 3	2,686	2,684	100
1 1 0	2,581	2,580	90
1 1 2	2,366	2,366	16
1 0 5	1,992	1,992	27
0 0 6	1,981	1,981	33
1 1 4	1,948	1,948	66
2 0 0	1,824	1,824	48
1 2 1	1,616	1,616	17
1 1 6	1,571	1,571	5
2 0 4	1,554	1,554	7
1 0 7	1,539	1,539	9
1 2 3	1,508	1,508	30
0 0 8	1,4849	1,4860	4
1 2 5	1,3449	1,3451	7
2 0 6	1,3419	1,3418	18
2 2 0	1,2880	1,2897	15
1 1 8		1,2876	

TABLEAU XV

$CaYGaO_4$ α							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,71	5,710	5	3 3 1	1,800	1,800	28
1 0 1	4,81	4,806	3	5 2 1	1,773	1,773	5
2 1 0	4,33	4,328	6	4 3 0	1,749	1,749	8
0 1 1	4,14	4,141	4	4 3 1	1,660	1,661	10
1 1 1	3,893	3,893	75	0 4 0		1,660	
0 2 0	3,321	3,321	24	6 2 0	1,651	1,651	9
3 0 1	3,092	3,091	50	3 0 3	1,603	1,602	3
2 2 0	2,870	2,871	25	3 1 3	1,558	1,557	12
4 0 0	2,855	2,855	3	6 0 2	1,546	1,546	5
3 1 1	2,801	2,802	100	1 2 3		1,545	
1 2 1	1,731	2,732	60	2 4 1	1,524	1,526	4
0 0 2	2,649	2,649	30	5 3 1		1,523	
4 1 0	2,623	2,622	26	6 1 2	1,505	1,505	10
2 2 1	2,524	2,524	2	2 2 3		1,504	
4 0 1	2,513	2,513	2	3 4 1	1,4629	1,4628	6
1 1 2	1,406	2,405	7	4 3 2	1,4588	1,4596	5
0 2 2	2,071	2,071	7	6 3 0	1,4430	1,4433	4
1 3 1	2,010	2,011	11	3 2 3		1,4428	
4 2 1	2,001	2,004	7	0 4 2	1,4065	1,4069	4
5 1 1		2,000		5 3 2	1,3632	1,3630	3
2 2 2	1,947	1,947	30	2 0 4	1,2882	1,2901	5
4 0 2	1,942	1,942	25	0 5 1		1,2885	
4 1 2	1,863	1,864	10	5 2 3		1,2877	
6 1 0	1,829	1,829	7	3 5 1	1,2200	1,2204	3

TABLEAU XVI

$CaLaGaO_4$ α							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,90	5,895	8	5 2 1	1,828	1,826	5
1 0 1	4,87	4,872	6	4 3 0	1,807	1,806	5
2 1 0	4,47	4,470	3	4 2 2	1,714	1,715	18
0 1 1	4,22	4,218	4	0 4 0		1,714	
1 1 1	3,971	3,971	70	2 1 3	1,657	1,657	2
0 2 0	3,429	3,429	55	6 2 1	1,624	1,624	3
3 0 1	3,169	3,167	32	3 0 3		1,624	
2 2 0	2,963	2,964	45	7 0 1	1,608	1,607	8
3 1 1	2,876	2,875	100	6 0 2	1,582	1,583	5
1 2 1	2,803	2,804	40	3 1 3	1,580	1,580	5
4 1 0	2,711	2,708	25	5 3 1	1,568	1,569	5
0 0 2	2,675	2,675	7	1 2 3		1,568	
1 0 2	2,607	2,608	4	6 1 2	1,544	1,544	5
4 0 1	2,584	2,582	4	2 2 3	1,528	1,528	5
1 1 2	2,438	2,432	13	3 4 1	1,508	1,508	6
3 2 1	2,328	2,327	2	4 3 2	1,4977	1,4970	6
0 2 2	2,108	2,109	13	7 2 1	1,4557	1,4548	5
1 3 1	2,069	2,069	18	0 4 2	1,4434	1,4434	6
2 2 2	1,986	1,986	30	8 1 0	1,4394	1,4408	5
4 0 2	1,982	1,981	25	6 2 2		1,4377	
4 1 2	1,904	1,903	18	5 3 2	1,3966	1,3989	6
6 1 0	1,890	1,889	5	1 3 3		1,3962	
3 3 1	1,854	1,853	24	7 1 2		1,3954	

TABLEAU XVII

$CaPrGaO_4$ α							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,85	5,850	13	5 2 1	1,810	1,812	6
1 0 1	4,86	4,860	10	4 3 0	1,789	1,790	10
2 1 0	4,33	4,332	8	5 1 2	1,702	1,703	12
0 1 1	4,20	4,199	5	2 0 3		1,703	
1 1 1	3,955	3,952	80	0 4 0	1,696	**1,697**	15
0 2 0	3,396	3,395	50	4 3 1		1,697	
3 0 1	3,147	3,149	45	7 0 1	1,592	1,594	10
2 2 0	2,935	2,936	20	3 1 3	1,574	1,575	12
3 1 1	2,854	2,856	100	6 0 2		1,574	
1 2 1	2,781	2,782	70	6 1 2	1,532	1,534	6
4 1 0	2,684	2,686	30	2 2 3	1,521	1,522	5
0 0 2	2,671	2,671	25	4 0 3		1,521	
1 0 2	2,601	2,603	4	3 4 1	1,4929	1,4943	5
4 0 1	2,566	2,566	4	4 3 2	1,4858	1,4869	5
2 0 2	2,428	2,429	10	4 1 3		1,4842	
0 2 2	2,096	2,099	12	6 3 0	1,4748	1,4763	5
3 1 2		2,096		7 2 1	1,4410	1,4427	5
1 3 1	2,051	2,051	15	0 4 2	1,4308	1,4326	4
4 2 1		2,047		8 1 0	1,4265	1,4287	5
2 2 2	1,975	1,976	30	6 2 2		1,4283	
4 0 2	1,970	1,971	20	4 2 3	1,3871	1,3880	5
4 1 2	1,892	1,894	15	5 1 3		1,3872	
6 1 0	1,872	1,874	12	7 1 2		1,3870	
3 3 1	1,836	1,838	20	3 3 3	1,3161	1,3172	5
6 0 1	1,831	1,831	15	0 5 1		1,3161	

TABLEAU XVIII

$CaNdGaO_4$ α							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,82	5,820	7	3 3 1	1,829	1,829	29
1 0 1	4,85	4,854	4	5 2 1	1,804	1,804	9
2 1 0	4,41	4,409	8	4 3 0	1,780	1,781	10
0 1 1	4,19	4,189	4	1 1 3	1,702	1,703	12
1 1 1	3,938	3,942	64	2 0 3		1,702	
2 0 1		3,935		0 4 0	1,688	1,689	22
0 2 0	3,378	3,378	29	6 2 0	1,682	1,682	17
3 0 1	3,138	3,139	55	7 0 1	1,587	1,587	10
2 2 0	2,920	2,921	32	3 3 2	1,572	1,573	24
3 1 1	2,846	2,847	100	3 1 3		1,573	
1 2 1	2,769	2,771	64	6 0 2	1,569	1,569	3
4 1 0	2,671	2,672	50	1 2 3	1,560	1,561	4
0 0 2		2,670		5 3 1	1,549	1,549	5
1 0 2	2,600	2,602	3	6 1 2	1,528	1,529	6
4 0 1	2,553	2,555	3	4 0 3	1,519	1,519	6
1 1 2	2,426	2,428	13	3 4 1	1,4864	1,4873	7
2 0 2		2,427		4 3 2	1,4809	1,4816	10
3 2 1	2,298	2,299	2	4 1 3		1,4816	
3 0 2	2,198	2,199	2	6 3 0	1,4695	1,4698	8
0 2 2	2,092	2,094	14	7 2 1	1,4357	1,4368	6
3 1 2		2,091		0 4 2	1,4257	1,4265	6
1 3 1	2,041	2,042	19	6 2 2	1,4219	1,4233	8
5 1 1	2,035	2,035	10	8 1 0		1,4223	
2 2 2	1,970	1,971	54	5 3 2	1,3842	1,3842	4
4 0 2		1,968		0 5 1	1,3101	1,3099	4
4 1 2	1,888	1,889	23	7 3 1	1,2976	1,2976	3
6 1 0	1,864	1,864	14	8 2 1		1,2963	

TABLEAU XIX

$CaSmGaO_4$ α							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,77	5,775	13	4 3 0	1,767	1,767	10
1 0 1	4,83	4,830	11	1 1 3	1,695	1,695	20
2 1 0	4,38	4,375	7	2 0 3		1,694	
0 1 1	4,16	4,165	5	4 3 1	1,676	1,677	15
1 1 1	3,920	3,919	75	0 4 0		1,676	
0 2 0	3,349	3,351	40	6 2 0	1,669	1,669	13
3 0 1	3,116	3,118	45	7 0 1	1,577	1,576	11
2 2 0	2,899	2,899	22	3 1 3	1,566	1,566	12
3 1 1	2,826	2,827	100	3 3 2		1,564	
1 2 1	2,754	2,754	50	6 1 2	1,519	1,519	8
4 1 0	2,653	2,652	34	3 4 1	1,4760	1,4761	8
1 0 2	2,593	2,592	4	4 1 3	1,4724	1,4737	10
4 0 1	2,537	2,537	4	4 3 2		1,4717	
1 1 2	2,416	2,417	10	6 3 0	1,4586	1,4583	4
2 0 2		2,415		7 2 1	1,4261	1,4261	6
2 3 0	2,083	2,084	12	6 2 2	1,4146	1,4137	8
0 2 2		2,083		8 1 0		1,4114	
1 3 1	2,028	2,028	12	5 1 3	1,3755	1,3763	5
5 1 1	2,021	2,020	10	5 3 2		1,3747	
2 3 2	1,960	1,959	35	3 4 2	1,3300	1,3303	5
4 1 2	1,877	1,877	16	0 0 4		1,3295	
6 1 0	1,850	1,850	10	3 3 3	1,3060	1,3063	8
3 3 1	1,816	1,816	24	2 5 0		1,3059	
5 2 1	1,790	1,791	8				

TABLEAU XX

$CaEuGaO_4$ α							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,76	5,765	6	6 0 1	1,808	1,807	15
1 0 1	4,83	4,825	4	5 2 1	1,786	1,787	10
2 1 0	4,36	4,367	7	4 3 0	1,762	1,763	9
0 1 1	4,16	4,160	3	1 1 3	1,693	1,693	11
1 1 1	3,915	3,913	60	2 0 3		1,693	
0 2 0	3,345	3,345	25	0 4 0	1,672	1,672	20
3 0 1	3,114	3,114	53	6 2 0	1,666	1,666	15
2 2 0	2,890	2,893	30	7 0 1	1,571	1,573	11
3 1 1	2,822	2,823	100	3 1 3	1,564	1,564	15
1 2 1	2,749	2,749	50	6 1 2	1,515	1,516	6
0 0 2	2,657	2,657	30	2 2 3	1,511	1,511	8
4 1 0	2,645	2,647	25	3 4 1	1,4723	1,4736	12
1 0 2	2,590	2,590	3	4 1 3		1,4720	
4 0 1	2,533	2,533	4	4 3 2	1,4690	1,4694	7
1 1 2	2,413	2,414	12	6 3 0	1,4545	1,4558	9
2 0 2		2,412		0 4 2	1,4151	1,4155	5
0 2 2	2,080	2,080	13	6 2 2	1,4112	1,4116	
2 3 0		2,080		5 3 2	1,3720	1,3725	8
1 3 1	2,024	2,024	17	7 1 2		1,3702	
5 1 1	2,016	2,017	11	3 3 3	1,3030	1,3045	9
2 2 2	1,957	1,957	27	2 5 0		1,3035	
4 0 2	1,953	1,953	24	6 0 3		1,3023	
4 1 2	1,875	1,875	22	3 5 1	1,2284	1,2294	10
5 1 0	1,845	1,847	15	6 4 1		1,2275	
3 3 1	1,812	1,813	30	1 2 4		1,2275	

TABLEAU XXI

$CaGdGaO_4$ α							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,75	5,74	8	3 3 1	1,805	1,805	25
1 0 1	4,83	4,825	6	5 2 1	1,780	1,780	5
2 1 0	4,35	4,346	6	4 3 0	1,755	1,755	8
0 1 1	4,15	4,153	5	1 1 3	1,694	1,694	20
1 1 1	3,910	3,906	70	4 3 1	1,664	1,666	12
0 2 0	3,331	3,327	35	0 4 0		1,664	
3 0 1	3,107	3,106	40	6 2 0	1,658	1,658	15
2 2 0	2,878	2,878	20	3 0 3	1,608	1,608	4
3 1 1	2,815	2,814	100	7 0 1	1,567	1,567	8
1 2 1	2,739	2,739	50	3 1 3	1,563	1,563	12
0 0 2	2,659	2,659	16	2 4 1	1,529	1,530	5
4 1 0	2,636	2,635	20	5 3 1		1,528	
2 2 1	2,528	2,531	6	6 1 2	1,513	1,513	8
4 0 1		2,526		2 2 3	1,509	1,509	8
1 1 2	2,414	2,414	8	3 4 1	1,4666	1,4664	8
3 2 1	2,270	2,270	2	4 3 2		1,4646	
3 0 2	2,182	2,183	3	6 3 0	1,4482	1,4487	5
0 2 2	2,077	2,077	10	7 2 1	1,4172	1,4177	5
1 3 1	2,015	2,015	12	0 4 2	1,4104	1,4102	8
5 1 1	2,009	2,009	10	6 2 2	1,4066	1,4072	8
2 2 2	1,953	1,953	30	1 3 3	1,3745	1,3746	3
4 0 2		1,951		4 2 3		1,3735	
4 1 2	1,872	1,872	15	0 0 4	1,3292	1,3292	5
6 1 0	1,838	1,838	10	6 3 2	1,2728	1,2721	5

TABLEAU XXII

$CaTbGaO_4$ α							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,71	5,710	7	3 3 1	1,799	1,799	16
1 0 1	4,81	4,807	6	5 2 1	1,773	1,773	4
2 1 0	4,32	4,328	7	4 3 0	1,748	1,749	6
0 1 1	4,14	4,141	4	1 1 3	1,688	1,688	5
1 1 1	3,890	3,893	60	4 2 2	1,674	1,676	3
0 2 0	3,319	3,319	40	5 1 2		1,674	
3 0 1	3,092	3,091	35	0 4 0	1,659	1,659	6
2 2 0	2,868	2,869	17	6 2 0	1,650	1,651	8
3 1 1	2,801	2,802	100	3 0 3	1,602	1,602	3
1 2 1	2,730	2,731	40	3 1 3	1,557	1,557	14
0 0 2	2,649	2,649	10	6 0 2	1,545	1,546	4
4 1 0	2,621	2,622	20	1 2 3		1,545	
1 0 2	2,580	2,581	4	5 3 1	1,523	1,522	3
2 2 1	2,522	2,523	3	6 1 2	1,505	1,505	7
2 0 2	2,404	2,403	5	2 2 3		1,504	
0 2 2	2,069	2,070	7	3 4 1	1,4600	1,4621	6
3 1 2		2,066		4 3 2		1,4596	
1 3 1	2,008	2,009	10	6 3 0	1,4432	1,4429	3
4 2 1		2,004		3 2 3		1,4429	
2 2 2	1,946	1,946	30	7 2 1	1,4112	1,4112	4
4 0 2	1,941	1,942	20	0 4 2	1,4059	1,4064	8
4 1 2	1,863	1,864	14	6 2 2	1,4018	1,4012	4
6 1 0	1,828	1,829	10				

TABLEAU XXIII

$CaDyGaO_4$ α							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,69	5,690	7	5 2 1	1,767	1,768	4
1 0 1	4,81	4,800	5	4 3 0	1,743	1,744	6
2 1 0	4,32	4,317	5	1 0 3		1,742	
0 1 1	4,13	4,134	3	4 3 1	1,655	1,657	10
1 1 1	3,888	3,886	60	0 4 0		1,656	
0 2 0	3,311	3,313	28	6 2 0	1,645	1,646	10
3 0 1	3,085	3,083	44	3 1 3	1,554	1,554	15
2 2 0	2,862	2,863	17	7 0 1		1,554	
3 1 1	2,795	2,795	100	1 2 3	1,543	1,542	5
1 2 1	2,726	2,726	45	2 2 3	1,501	1,501	6
0 0 2	2,648	2,646	18	6 1 2		1,501	
4 1 0	2,612	2,614	15	4 0 3	1,4981	1,4988	2
4 0 1	2,506	2,506	2	3 4 1	1,4576	1,4594	10
1 1 2	2,401	2,401	10	4 3 2		1,4565	
0 2 2	2,067	2,067	10	3 2 3	1,4386	1,4401	5
1 3 1	2,004	2,006	12	6 3 0		1,4391	
4 2 1	1,997	1,998	8	7 2 1	1,4042	1,4070	8
2 2 2	1,943	1,943	28	0 4 2		1,4041	
4 0 2	1,938	1,937	20	6 2 2	1,3990	1,3978	4
4 1 2	1,860	1,859	13	3 3 3	1,2952	1,2953	5
6 1 0	1,822	1,823	13	0 5 1	1,2846	1,2857	15
3 3 1	1,795	1,795	18	5 2 3		1,2849	

TABLEAU XXIV

$CaHoGaO_4$ α

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,67	5,670	3	3 3 1	1,791	1,791	20
1 0 1	4,79	4,793	5	5 2 1	1,762	1,763	8
2 1 0	4,30	4,303	13	4 3 0	1,739	1,739	6
0 1 1	4,13	4,130	6	1 1 3	1,684	1,684	6
1 1 1	3,877	3,880	60	2 0 3		1,684	
0 2 0	3,304	3,305	35	5 1 2	1,665	1,666	5
3 0 1	3,073	3,075	55	4 3 1	1,653	1,652	10
2 2 0	2,854	2,855	24	6 2 0	1,640	1,641	12
3 1 1	2,786	2,788	100	3 0 3	1,597	1,598	4
1 2 1	2,721	2,721	70	3 1 3	1,553	1,553	8
0 0 2	2,645	2,644	25	7 0 1	1,548	1,548	10
4 1 0	2,603	2,605	20	5 2 2	1,529	1,529	3
4 0 1	2,497	2,498	4	2 2 3	1,500	1,500	5
1 1 2	2,398	2,399	10	6 1 2	1,4968	1,4976	8
2 0 2		2,397		4 0 3		1,4971	
0 2 2	2,065	2,065	7	6 3 0	1,4343	1,4345	4
5 1 1	1,987	1,988	8	7 2 1	1,4018	1,4025	6
2 2 2	1,941	1,940	34	0 4 2		1,4014	
4 1 2	1,855	1,856	11	6 2 2	1,3935	1,3941	4
6 1 0	1,816	1,817	13				

TABLEAU XXV

$CaErGaO_4$ α							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,67	5,660	5	4 1 2	1,852	1,853	15
1 0 1	4,793	4,791	4	6 1 0	1,811	1,812	13
2 1 0	4,30	4,291	6	3 2 2		1,809	
0 1 1	4,13	4,125	4	3 3 1	1,784	1,786	17
1 1 1	3,877	3,875	65	5 2 1	1,758	1,758	5
0 2 0	3,294	3,294	22	4 3 0	1,734	1,734	4
3 0 1	3,070	3,070	45	5 1 2	1,663	1,663	2
2 2 0	2,846	2,846	18	0 4 0	1,646	1,647	12
3 1 1	2,782	2,783	100	6 2 0	1,636	1,636	14
1 2 1	2,714	2,714	55	3 1 3	1,551	1,552	10
0 0 2	2,644	2,645	15	7 0 1	1,544	1,545	6
4 1 0	2,600	2,598	14	2 2 3	1,4972	1,4988	6
1 0 2	2,575	2,575	2	4 0 3		1,4961	
4 0 1	2,493	2,493	3	4 3 2	1,4493	1,4503	6
1 1 2	2,397	2,398	6	6 3 0	1,4294	1,4303	4
2 0 2		2,396		5 4 1	1,2908	1,2911	6
0 2 2	2,062	2,062	8	3 3 3		1,2916	
1 3 1	1,995	1,996	11	3 5 1	1,2101	1,2107	4
2 2 2	1,937	1,937	30	4 0 4	1,1972	1,1978	4
4 0 2	1,932	1,931	27	1 4 3		1,1968	

TABLEAU XXVI

$CaYbGaO_4$ α							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,61	5,616	3	4 3 0	1,727	1,726	10
1 0 1	4,77	4,769	2	0 1 3	1,696	1,696	6
2 1 0	4,27	4,268	6	1 1 3	1,677	1,677	10
0 1 1	4,11	4,108	4	2 0 3		1,676	
1 1 1	3,859	3,858	64	0 4 0	1,643	1,641	15
0 2 0	3,287	3,283	25	4 3 1		1,640	
3 0 1	3,050	3,051	50	6 2 0	1,626	1,626	17
2 2 0	2,834	2,834	25	2 1 3	1,623	1,624	2
3 1 1	2,767	2,767	100	3 0 3	1,589	1,589	5
1 2 1	2,705	2,704	55	2 4 0	1,575	1,575	5
0 0 2	2,634	2,633	25	3 1 3	1,545	1,545	12
4 1 0	2,580	2,582	20	7 0 1	1,534	1,535	13
1 0 2	2,564	2,564	2	1 2 3		1,534	
2 2 1	2,494	2,495	2	5 3 1	1,502	1,502	3
4 0 1	2,476	2,478	2	2 2 3	1,4924	1,4925	3
1 1 2	2,387	2,388	5	6 1 2	1,4856	1,4862	5
0 2 2	2,054	2,054	8	4 1 3	1,4515	1,4518	2
1 3 1	1,990	1,989	10	3 4 1	1,4462	1,4456	8
4 2 1	1,977	1,978	2	4 3 2	1,4434	1,4437	7
5 1 1	1,970	1,971	10	6 3 0	1,4220	1,4226	5
2 2 2	1,929	1,929	38	0 4 2	1,3937	1,3930	5
4 0 2	1,920	1,921	15	6 2 2		1,3837	
4 1 2	1,843	1,843	20	5 0 3	1,3826	1,3833	8
3 2 2	1,800	1,801	15	1 4 2		1,3824	
6 1 0		1,800		1 3 3	1,3598	1,3594	3
3 3 1	1,779	1,778	20	0 0 4	1,3164	1,3167	2
5 2 1	1,748	1,749	10	3 3 3	1,2864	1,2862	6

TABLEAU XXVII

$CaLaGaO_4$ β			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,18	6,173	24
1 0 1	3,653	3,651	5
0 0 4	3,087	3,087	15
1 0 3	2,800	2,800	100
1 1 0	2,702	2,702	60
1 0 5	2,074	2,074	30
0 0 6	2,058	2,058	30
1 1 4	2,033	2,033	12
2 0 0	1,911	1,911	18
1 1 6	1,637	1,637	15
2 0 4	1,625	1,625	5
1 0 7	1,602	1,601	8
1 2 3	1,578	1,578	16
0 0 8	1,544	1,543	8
1 2 5	1,4050	1,4054	10
2 0 6	1,4005	1,4003	15
1 1 8	1,3407	1,3402	5

TABLEAU XXVIII

$CaPrGaO_4$ β			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,09	6,085	15
1 1 1	3,632	3,635	5
0 0 4	3,043	3,042	10
1 1 3	2,776	2,777	100
2 0 0	2,700	2,699	40
0 2 0	2,689	2,689	45
1 1 5	2,050	2,051	25
0 0 6	2,028	2,028	15
2 0 4	2,019	2,019	15
0 2 4	2,014	2,014	15
2 2 0	1,904	1,905	35
2 0 6	1,620	1,621	20
0 2 6		1,619	
1 1 7	1,582	1,582	5
3 1 3	1,572	1,573	10
1 3 3	1,569	1,569	10
0 0 8	1,521	1,521	5
3 1 5	1,3955	1,3972	5
1 3 5		1,3944	
2 2 6	1,3880	1,3885	10
4 0 0	1,3490	1,3495	5
0 4 0	1,3442	1,3445	5
2 0 8	1,3245	1,3252	5
0 2 8		1,3240	

TABLEAU XXIX

$CaNdGaO_4$ β			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,05	6,055	20
1 1 1	3,631	3,632	8
0 0 4	3,027	3,027	10
1 1 3	2,771	2,771	100
2 0 0	2,698	2,699	40
0 2 0	2,687	2,689	38
1 1 5	2,044	2,044	20
0 0 6	2,016	2,018	30
2 0 4		2,015	
0 2 4	2,010	2,010	20
2 2 0	1,903	1,904	22
2 2 2	1,815	1,816	1
2 2 4	1,612	1,611	10
2 0 6	1,616	1,616	8
0 2 6		1,614	
3 1 3	1,571	1,571	15
1 3 3	1,566	1,567	15
0 0 8	1,5140	1,5138	3
3 1 5	1,3951	1,3948	3
1 3 5	1,3910	1,3920	3
2 2 6	1,3846	1,3846	8

TABLEAU XXX

$CaSmGaO_4$ β			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,98	6,00	15
1 1 1	3,623	3,624	20
0 0 4	2,993	3,000	15
1 1 3	2,755	2,756	100
2 0 0	2,692	2,691	45
0 2 0	2,685	2,686	45
1 1 5	2,028	2,029	25
2 0 4	2,003	2,003	15
0 2 4	2,001	2,001	15
0 0 6	1,999	2,000	20
2 2 0	1,902	1,901	40
2 0 6	1,604	1,605	25
0 2 6		1,604	
3 1 3	1,565	1,566	20
1 3 3		1,564	
1 1 7	1,562	1,563	5
0 0 8	1,4998	1,500	5
3 1 5	1,3875	1,3881	8
1 3 5		1,3869	
2 2 6	1,3772	1,3779	10
4 0 0	1,3440	1,3455	10
0 4 0		1,3432	
2 0 8	1,3099	1,3102	5
0 2 8		1,3097	

TABLEAU XXXI

$CaEuGaO_4$ β			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,96	5,961	7
1 0 1	3,622	3,621	6
0 0 4	2,978	2,980	5
1 0 3	2,749	2,747	100
1 1 0	2,688	2,687	60
1 0 5	2,021	2,020	15
1 1 4	1,997	1,996	30
0 0 6	1,988	1,987	10
2 0 0	1,900	1,900	30
1 1 6	1,598	1,598	20
1 2 3	1,563	1,563	15
1 2 5	1,3842	1,3839	8
2 0 6	1,3738	1,3733	10
2 2 0	1,3441	1,3435	9

TABLEAU XXXII

$CaGdGaO_4$ β			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,95	5,949	8
1 0 1	3,621	3,622	5
0 0 4	2,974	2,974	5
1 0 3	2,745	2,745	100
1 1 0	2,690	2,689	65
1 0 5	2,017	2,017	14
1 1 4	1,994	1,995	32
0 0 6	1,981	1,982	11
2 0 0	1,901	1,901	32
1 2 1	1,686	1,684	5
2 0 4	1,603	1,602	5
1 1 6	1,595	1,596	18
1 2 3	1,563	1,563	16
1 0 7	1,551	1,552	5
0 0 8	1,4862	1,4871	5
1 2 5	1,3830	1,3836	10
2 0 6	1,3721	1,3724	8
2 2 0	1,3455	1,3445	10

TABLEAU XXXIII

$CaTbGaO_4$ β			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,97	5,965	8
1 1 1	3,611	3,609	5
0 0 4	2,984	2,983	4
1 1 3	2,740	2,741	100
2 0 0	2,693	2,693	42
0 2 0	2,662	2,661	31
1 1 5	2,018	2,018	12
2 0 4	1,996	1,998	15
0 0 6	1,986	1,988	15
0 2 4		1,985	
2 2 0	1,892	1,893	25
2 0 6	1,598	1,599	20
2 2 4		1,598	
0 2 6	1,592	1,592	16
3 1 3	1,562	1,563	15
1 1 7	1,552	1,554	10
1 3 3		1,551	
0 0 8	1,4923	1,4913	5
1 3 5	1,3760	1,3763	7
3 1 5	1,3850	1,3840	8
2 2 6	1,3701	1,3709	6
4 0 0	1,3460	1,3462	5

TABLEAU XXXIV

$CaDyGaO_4$ β			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,94	5,942	8
1 1 1	3,602	3,600	5
1 1 3	2,736	2,735	100
2 0 0	2,687	2,686	40
0 2 0	2,658	2,657	33
1 1 5	2,011	2,012	14
2 0 4	1,993	1,993	16
0 0 6	1,980	1,981	15
0 2 4		1,981	
2 2 0	1,888	1,889	27
2 0 6	1,594	1,594	24
2 2 4		1,594	
0 2 6	1,589	1,588	15
3 1 3	1,560	1,560	13
1 3 3	1,548	1,548	11
0 0 8	1,4865	1,4861	10
2 2 6	1,3672	1,3672	5
4 0 0	1,3430	1,3430	7

TABLEAU XXXV

$CaPrCrO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,00	5,997	12
1 1 1	3,643	3,645	14
0 0 4	2,998	2,998	12
1 1 3	2,764	2,764	100
2 0 0	2,712	2,712	40
0 2 0	2,701	2,700	40
1 1 5	2,032	2,032	14
2 0 4	2,009	2,011	20
0 2 4	2,003	2,006	30
0 0 6		1,999	
2 2 0	1,913	1,913	30
2 2 4	1,611	1,612	8
2 0 6		1,609	
0 2 6	1,607	1,606	6
3 1 3	1,575	1,575	14
1 3 3	1,571	1,571	10
1 1 7	1,564	1,564	10
0 0 8	1,5000	1,4994	5
3 1 5	1,3930	1,3947	5
1 3 5		1,3915	
2 2 6	1,3820	1,3822	8
4 0 0	1,3567	1,3557	5
0 4 0	1,3496	1,3500	5
2 0 8	1,3112	1,3121	5
0 2 8		1,3108	
3 3 1	1,2676	1,2683	5

TABLEAU XXXVI

$CaNdCrO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,97	5,971	9
1 1 1	3,638	3,640	13
0 0 4	2,985	2,985	9
1 1 3	2,757	2,757	100
2 0 0	2,713	2,713	49
0 2 0	2,693	2,692	45
2 0 2	2,471	2,470	5
0 2 2	2,454	2,454	5
1 1 5	2,025	2,025	16
2 0 4	2,008	2,008	16
0 2 4	1,998	1,999	16
0 0 6	1,990	1,990	18
2 2 0	1,911	1,911	44
2 2 2	1,821	1,820	5
3 1 1	1,697	1,697	5
1 3 1	1,686	1,687	5
2 2 4	1,609	1,609	5
2 0 6	1,604	1,604	8
0 2 6	1,600	1,600	8
3 1 3	1,574	1,574	14
1 3 3	1,566	1,566	15
1 1 7	1,557	1,558	7
3 1 5	1,3933	1,3928	5
1 3 5	1,3866	1,3871	5
2 2 6	1,3781	1,3784	14

TABLEAU XXXVII

$CaSmCrO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,92	5,921	8
1 1 1	3,633	3,633	13
0 0 4	2,962	2,961	8
1 1 3	2,746	2,744	100
2 0 0	2,717	2,717	40
0 2 0	2,682	2,682	35
1 1 5	2,013	2,013	15
2 0 4	2,001	2,002	10
0 2 4	1,987	1,988	10
0 0 6	1,971	1,973	10
2 2 0	1,909	1,909	30
2 2 2	1,816	1,816	5
2 2 4	1,604	1,604	5
2 0 6	1,596	1,597	5
0 2 6	1,586	1,588	5
3 1 3	1,575	1,574	12
1 3 3	1,560	1,560	10
1 1 7	1,545	1,546	5
0 0 8	1,4810	1,4804	5
2 2 6	1,3719	1,3721	5
4 0 0	1,3567	1,3585	5
0 4 0	1,3415	1,3410	5
4 2 0	1,2112	1,2119	5
3 3 3		1,2111	

TABLEAU XXXVIII

$CaEuCrO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,90	5,891	10
1 1 1	3,633	3,633	15
0 0 4	2,946	2,946	10
1 1 3	2,738	2,738	100
2 0 0	2,720	2,720	35
0 2 0	2,679	2,680	30
1 1 5	2,000	2,005	20
2 0 4		1,998	
0 2 4	1,983	1,982	12
0 0 6	1,964	1,964	12
2 2 0	1,910	1,909	30
2 2 4	1,599	1,601	5
2 0 6	1,592	1,592	5
0 2 6	1,584	1,584	5
3 1 3	1,574	1,574	6
1 3 3	1,559	1,558	8
1 1 7	1,540	1,540	5
2 2 6	1,3691	1,3690	8
4 2 0	1,2120	1,2130	5
3 3 3		1,2109	

TABLEAU XXXIX

$CaGdCrO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,87	5,872	10
1 1 1	3,629	3,628	13
0 0 4	2,936	2,936	10
1 1 3	2,733	2,732	100
2 0 0	2,717	2,717	35
0 2 0	2,677	2,678	35
1 1 5	1,997	2,000	20
2 0 4		1,994	
0 2 4	1,977	1,978	10
0 0 6	1,957	1,957	15
2 2 0	1,908	1,907	35
2 2 2	1,814	1,814	5
2 2 4	1,600	1,600	5
2 0 6	1,589	1,588	5
3 1 3	1,574	1,572	15
1 3 3	1,555	1,556	12
1 1 7	1,536	1,536	8
0 0 8	1,4675	1,4680	5
3 1 5	1,3875	1,3857	5
1 3 5	1,3745	1,3751	5
2 2 6	1,3668	1,3660	8
4 2 0	1,2110	1,2117	5
3 3 3		1,2094	

TABLEAU XL

$Ca_{1,5}Pr_{0,5}CrO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,06	6,060	22
0 0 4	3,028	3,030	5
1 0 3	2,748	2,748	100
1 1 0	2,652	2,652	5
1 1 2	2,428	2,429	5
1 0 5	2,035	2,036	15
0 0 6	2,020	2,020	20
1 1 4	1,995	1,995	25
2 0 0	1,875	1,875	30
1 1 6	1,607	1,607	15
2 0 4	1,595	1,594	5
1 0 7	1,572	1,572	5
1 2 3	1,549	1,549	20
0 0 8	1,515	1,515	5
1 2 5	1,3795	1,3792	5
2 0 6	1,3745	1,3742	15
2 2 0	1,3267	1,3258	5
1 1 8	1,3150	1,3154	5
2 2 4	1,2132	1,2146	5
0 0 10		1,2120	

TABLEAU XLI

$Ca_{1,5}Nd_{0,5}CrO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,05	6,054	24
1 0 1	3,577	3,577	5
0 0 4	3,026	3,026	10
1 0 3	2,746	2,746	100
1 1 0	2,649	2,649	60
1 1 2	2,425	2,425	5
1 0 5	2,337	2,337	16
0 0 6	2,018	2,018	25
1 1 4	1,993	1,993	25
2 0 0	1,873	1,873	40
2 0 2	1,789	1,789	5
1 1 6	1,604	1,604	10
2 0 4	1,592	1,593	5
1 0 7	1,570	1,570	5
1 2 3	1,547	1,547	25
0 0 8	1,513	1,514	5
1 2 5	1,3774	1,3777	5
2 0 6	1,3724	1,3728	20
2 2 0	1,3244	1,3245	5
1 1 8	1,3180	1,3172	5
1 0 9	1,2655	1,2662	5
3 0 1	1,2422	1,2421	5
2 2 4	1,2120	1,2133	5
0 0 10		1,2109	

TABLEAU XLII

$Ca_{1,5}Sm_{0,5}CrO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,06	6,054	25
0 0 4	3,028	3,027	12
1 0 3	2,743	2,742	100
1 1 0	2,645	2,642	60
1 1 2	2,421	2,422	5
1 0 5	2,032	2,032	18
0 0 6	2,018	2,018	38
1 1 4	1,990	1,990	25
2 0 0	1,869	1,869	45
1 1 6	1,604	1,604	25
2 0 4	1,590	1,590	5
1 0 7	1,569	1,570	8
1 2 3	1,544	1,544	30
0 0 8	1,513	1,513	10
1 2 5	1,3753	1,3754	10
2 0 6	1,3707	1,3710	28
2 2 0	1,3208	1,3212	6
1 1 8	1,3132	1,3133	5
1 0 9	1,2659	1,2658	5
3 0 1	1,2388	1,2391	5
2 2 4	1,2106	1,2109	5
0 0 10		1,2108	

TABLEAU XLIII

$Ca_{1,5}Eu_{0,5}CrO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,06	6,060	15
0 0 4	3,027	3,030	5
1 0 3	2,739	2,739	100
1 1 0	2,634	2,635	55
1 1 2	2,416	2,416	5
1 0 5	2,030	2,032	12
0 0 6	2,020	2,020	15
1 1 4	1,988	1,988	20
2 0 0	1,863	1,863	25
1 1 6	1,603	1,603	13
2 0 4	1,586	1,587	5
1 0 7	1,569	1,570	5
1 2 3	1,540	1,540	15
1 2 5	1,3735	1,3731	5
2 0 6	1,3693	1,3694	10
2 2 0	1,3150	1,3173	5
1 1 8		1,3133	
1 0 9	1,2660	1,2664	5
3 0 1	1,2349	1,2355	5

TABLEAU XLIV

$Ca_{1,5}Gd_{0,5}CrO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,04	6,043	24
0 0 4	3,021	3,021	8
1 0 3	2,735	2,735	100
1 1 0	2,635	2,635	55
1 1 2	2,415	2,415	5
1 0 5	2,028	2,028	14
0 0 6	2,015	2,014	32
1 1 4	1,986	1,986	20
2 0 0	1,863	1,863	52
1 1 6	1,601	1,600	16
2 0 4	1,586	1,586	5
1 0 7	1,567	1,566	5
1 2 3	1,540	1,540	22
0 0 8	1,511	1,511	8
1 2 5	1,3721	1,3719	8
2 0 6	1,3682	1,3679	20
2 2 0	1,3145	1,3173	5
1 1 8		1,3106	
1 0 9	1,2632	1,2633	5
3 0 1	1,2350	1,2355	5
0 0 10	1,2080	1,2086	5
2 2 4		1,2075	

TABLEAU XLV

$Ca_{1,70}Y_{0,30}MnO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,92	5,920	40
1 0 3	2,714	2,715	100
1 1 0	2,644	2,644	70
1 0 5	2,002	2,001	35
0 0 6	1,972	1,973	40
1 1 4		1,972	
2 0 0	1,869	1,870	40
2 0 2	1,784	1,783	5
1 1 6	1,582	1,582	25
2 0 4		1,581	
1 0 7	1,541	1,541	35
1 2 3		1,540	
0 0 8	1,4810	1,4800	5
1 2 5	1,3657	1,3661	5
2 0 6	1,3574	1,3573	5
1 1 8	1,2918	1,2915	5

TABLEAU XLVI

$Ca_{1,5}Pr_{0,5}MnO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,92	5,922	12
0 0 4	2,960	2,961	5
1 0 3	2,736	2,736	100
1 1 0	2,684	2,684	50
1 1 2	2,444	2,444	5
1 0 5	2,010	2,009	12
1 1 4	1,987	1,988	12
0 0 6	1,974	1,974	15
2 0 0	1,898	1,898	25
2 0 2	1,806	1,807	5
1 1 6	1,590	1,590	8
1 2 3	1,558	1,559	14
0 0 8	1,4805	1,4805	5
1 2 5	1,3786	1,3798	5
2 0 6	1,3675	1,3681	8
2 2 0	1,3412	1,3420	5
1 1 8	1,2958	1,2964	5
3 0 3	1,2050	1,2049	5
1 3 0	1,2003	1,2004	5

TABLEAU XLVII

$Ca_{1,5}Nd_{0,5}MnO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,92	5,910	20
0 0 4	2,954	2,953	5
1 1 3	2,736	2,734	100
2 0 0	2,695	2,693	44
0 2 0	2,684	2,683	43
1 1 5	2,007	2,006	24
2 0 4	1,990	1,989	16
0 2 4	1,987	1,986	15
0 0 6	1,968	1,968	18
2 2 2	1,902	1,900	49
2 2 2	1,810	1,809	3
2 2 4	1,599	1,598	3
2 0 6	1,589	1,589	9
0 2 6	1,587	1,587	9
3 1 3	1,563	1,563	20
1 3 3	1,559	1,559	19
1 1 7	1,543	1,542	3
0 0 8	1,4765	1,4763	4
3 1 5	1,3815	1,3810	5
1 3 5	1,3792	1,3784	5
2 2 6	1,3677	1,3672	18
4 0 0	1,3470	1,3462	6
0 4 0	1,3420	1,3415	6

TABLEAU XLVIII

$Ca_{1,55}Sm_{0,45}MnO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,89	5,886	24
0 0 4	2,943	2,943	5
1 1 3	2,726	2,726	100
2 0 0	2,689	2,689	42
0 2 0	2,673	2,672	40
1 1 5	1,999	2,000	18
2 0 4	1,985	1,985	16
0 2 4	1,978	1,978	16
0 0 6	1,961	1,962	18
2 2 0	1,896	1,896	36
2 2 2	1,804	1,804	5
2 0 6	1,582	1,585	10
0 2 6		1,581	
3 1 3	1,559	1,559	12
1 3 3	1,553	1,553	15
1 1 7	1,537	1,537	5
0 0 8	1,4700	1,4715	5
3 1 5	1,3764	1,3780	5
1 3 5	1,3731	1,3736	5
2 2 6	1,3626	1,3632	12
4 0 0	1,3435	1,3445	5
0 4 0	1,3355	1,3362	5

TABLEAU XLIX

$Ca_{1,55}Eu_{0,45}MnO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,89	5,880	22
0 0 4	2,940	2,940	5
1 1 3	2,724	2,724	100
2 0 0	2,686	2,687	35
0 2 0	2,672	2,672	35
1 1 5	1,998	1,998	20
2 0 4	1,983	1,983	16
0 2 4	1,977	1,977	15
0 0 6	1,960	1,960	15
2 2 0	1,894	1,895	36
2 2 2	1,802	1,803	5
2 0 6	1,584	1,583	10
0 2 6	1,580	1,580	10
3 1 3	1,558	1,558	12
1 3 3	1,553	1,553	15
0 0 8	1,4700	1,4700	5
3 1 5	1,3761	1,3769	5
1 3 5	1,3726	1,3729	5
2 2 6	1,3616	1,3622	10
4 0 0	1,3430	1,3435	5
0 4 0	1,3356	1,3360	5

TABLEAU L

$Ca_{1,55}Gd_{0,45}MnO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	5,87	5,865	24
0 0 4	2,933	2,932	5
1 1 3	2,720	2,720	100
2 0 0	2,687	2,686	40
0 2 0	2,667	2,667	45
1 1 5	1,993	1,994	24
2 0 4	1,981	1,981	20
0 2 4	1,972	1,973	20
0 0 6	1,955	1,955	18
2 2 0	1,893	1,892	45
2 2 2	1,800	1,801	5
2 0 6	1,581	1,581	8
0 2 6	1,576	1,577	10
3 1 3	1,557	1,557	12
1 3 3	1,549	1,550	15
1 1 7	1,532	1,532	5
0 0 8	1,4683	1,4662	5
3 1 5	1,3750	1,3754	5
1 3 5	1,3696	1,3701	5
2 2 6	1,3598	1,3598	12
4 0 0	1,3430	1,3432	5
0 4 0	1,3332	1,3335	5

TABLEAU LI

$CaLaFeO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,15	6,150	15
1 1 1	3,690	3,689	15
0 0 4	3,080	3,075	10
1 1 3	2,816	2,814	100
2 0 0	2,735	2,736	70
0 2 0		2,733	
1 1 5	2,077	2,075	15
0 0 6	2,051	2,050	10
2 0 4	2,043	2,044	20
0 2 4		2,043	
2 2 0	1,934	1,934	30
2 2 2	1,844	1,845	5
3 1 3	1,712	1,713	20
1 3 1		1,712	
2 0 6	1,641	1,641	15
0 2 6		1,640	
2 2 4	1,638	1,637	5
1 1 7	1,601	1,600	10
3 1 3	1,594	1,594	20
1 3 3		1,593	
0 0 8	1,539	1,538	5
3 1 5	1,415	1,4152	10
1 3 5		1,4145	

TABLEAU LII

$CaPrFeO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,08	6,075	6
1 1 1	3,680	3,680	10
0 0 4	3,037	3,037	8
1 1 3	2,794	2,794	100
2 0 0	2,738	2,738	35
0 2 0	2,723	2,723	30
1 1 5	2,057	2,056	15
2 0 4	2,034	2,034	10
0 2 4	2,026	2,027	25
0 0 6		2,025	
2 2 0	1,930	1,931	35
2 2 4	1,629	1,629	10
2 0 6		1,628	
0 2 6	1,624	1,625	10
3 1 3	1,591	1,591	12
1 3 3	1,584	1,585	20
1 1 7		1,583	
2 2 6	1,3977	1,3974	12
2 0 8	1,3272	1,3281	5
0 2 8		1,3264	
3 1 7	1,2253	1,2255	5
4 2 0	1,2232	1,2231	5
2 4 0	1,2188	1,2180	5

TABLEAU LIII

$CaNdFeO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,05	6,042	8
1 1 1	3,680	3,674	11
0 0 4	3,021	3,021	5
1 1 3	2,787	2,786	100
2 0 0	2,744	2,744	45
0 2 0	2,711	2,711	40
2 0 2	2,497	2,498	5
0 2 2	2,473	2,473	5
1 1 5	2,048	2,048	18
2 0 4	2,031	2,031	12
0 2 4	2,017	2,018	11
0 0 6	2,012	2,014	18
2 2 0	1,929	1,928	48
2 2 2	1,837	1,837	5
3 1 1	1,716	1,716	5
1 3 1	1,699	1,699	5
2 2 4	1,625	1,625	5
2 0 6	1,623	1,623	11
0 2 6	1,617	1,617	9
3 1 3	1,593	1,592	22
1 3 3	1,579	1,579	24
1 1 7	1,575	1,575	6
3 1 5	1,4082	1,4085	5
1 3 5	1,3987	1,3995	5
2 2 6	1,3924	1,3929	14

TABLEAU LIV

$CaSmFeO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,02	6,005	6
1 1 1	3,659	3,659	6
0 0 4	3,005	3,003	8
1 1 3	2,772	2,772	100
2 0 0	2,736	2,736	25
0 2 0	2,697	2,697	25
1 1 5	2,036	2,036	10
2 0 4	2,021	2,022	8
0 2 4	2,006	2,006	15
0 0 6	2,001	2,002	15
2 2 0	1,919	1,920	22
2 0 6	1,616	1,615	8
0 2 6	1,607	1,607	8
3 1 3	1,586	1,586	12
1 3 3	1,570	1,571	10
1 1 7	1,567	1,566	12
0 0 8	1,502	1,501	5
2 2 6	1,3853	1,3859	10
2 0 8	1,3158	1,3161	5
0 4 2		1,3157	
3 3 3	1,2180	1,2196	5
3 1 7		1,2175	
1 3 7	1,2100	1,2105	5
2 4 0		1,2095	

TABLEAU LV

$CaEuFeO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,00	5,992	12
1 1 1	3,668	3,666	8
0 0 4	2,996	2,996	22
1 1 3	2,774	2,773	100
2 0 0	2,743	2,743	30
0 2 0	2,703	2,703	30
1 1 5	2,035	2,035	18
2 0 4	2,023	2,023	8
0 2 4	2,007	2,007	8
0 0 6	1,997	1,997	55
2 2 0	1,927	1,925	30
2 0 6	1,615	1,615	10
0 2 6	1,607	1,606	8
3 1 3	1,590	1,589	12
1 3 3	1,574	1,573	12
1 1 7	1,565	1,564	5
0 0 8	1,4981	1,4981	10
3 1 5	1,4042	1,4039	5
1 3 5	1,3928	1,3931	5
2 2 6	1,3864	1,3862	5
4 2 0	1,2218	1,2229	5
3 3 3		1,2219	
2 4 0	1,2125	1,2122	5

TABLEAU LVI

$CaGdFeO_4$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,00	5,990	8
1 1 1	3,659	3,658	8
0 0 4	2,995	2,995	8
1 1 3	2,768	2,768	100
2 0 0	2,736	2,736	30
0 2 0	2,696	2,696	30
1 1 5	2,032	2,033	12
2 0 4	2,019	2,020	10
0 2 4	2,003	2,004	12
0 0 6	1,997	1,997	15
2 2 0	1,921	1,920	25
2 0 6	1,612	1,612	10
0 2 6	1,604	1,604	8
3 1 3	1,586	1,586	15
1 3 3	1,571	1,570	15
1 1 7	1,563	1,563	10
3 1 5	1,4020	1,4015	5
1 3 5	1,3911	1,3906	5
2 2 6	1,3848	1,3841	8
4 2 0	1,2193	1,2200	5
3 3 3		1,2192	
2 4 0	1,2088	1,2092	5

Vu et approuvé,

TALENCE, le

Pour le Président de l'Université
de Bordeaux I.